UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN STAMMCHROMOPHOR VON CHINACRIDON-FARBSTOFFEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Klaus-Peter Engelhardt
aus Göttingen

Göttingen 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534921_0014

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN STAMMCHROMOPHOR VON CHINACRIDON-FARBSTOFFEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Klaus-Peter Engelhardt
aus Göttingen

Göttingen 1976

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

D 7

Referent: Prof. Dr. W. Lüttke

Korreferent: Prof. Dr. U. Schöllkopf

Tag der mündlichen Prüfung: 1.7.1976

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Lüttke, danke ich für die freundliche Förderung dieser Arbeit und für sein stets reges Interesse am Fortgang der Untersuchungen.

Meinen Eltern

als Dank gewidmet

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Präparativer Teil 10

1) Allgemeines zur Synthese von Anthrazolin- und Phenanthrolinsystemen 10

2) Versuche zur Synthese von 4,6-Dioxo-1,2,3,4-6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin durch intramolekulare Kondensationsmethoden 16

3) Versuche zur Darstellung von 1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12) durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung 37

4) Synthese von 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (21) durch Oxydation und Dehydrierung zum 4,6-Dioxo-1,4,6,9-Tetrahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (20) 45

5) Synthesen von 4,9-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (8) und 1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12) durch Oxydation 51

6) Versuche zur Synthese von 4,10-Dioxo-1,2,3,4,-7,8,9,10-Oktahydro1,7-Phenanthrolin (15) und 4,7-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,10-Phenanthrolin (18) 58

7) Versuche zur Synthese der angular angeordneten Chinacridon-Farbstoffe (10),(13) und (16) 66

III. Theoretischer Teil 69

1) IR- und UV/S-Spektren der trans-Abbaureihe 69

2) IR- und UV/S-Spektren der cis-Abbaureihe 84

3) Konformationsabhängigkeit der Lichtabsorption 93

4) Vergleich mit PPP-Rechnungen 95

5) Ermittlung der Grundchromophorsysteme 101

6) Erweiterung der Untersuchungen auf angulare Chromophorsysteme 109

IV. Zusammenfassung 117

V. Experimenteller Teil 120

VI. Spektrenanhang 144

VII. Literaturverzeichnis 150

Verzeichnis der Abbildungen

(im Textteil)

Nr.		Seite
1	NMR-Spektrum von 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-1,8-Anthrazolin (28)	13
2	NMR-Spektrum von 1,2,3,4,7,8,9,10 Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (30)	13
3	IR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester	23
4	NMR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (41)	24
5	NMR-Spektrum von N,N'-Dibenzoyl-4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (43)	33
6	NMR-Spektrum von N,N'-Dibenzoyl-3,7-Di-Methoxycarbonyl-4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido [3,2-g] chinolin (44)	35
7	NMR-Spektrum von 1,9-Diacetyl-4,6-Dioxo-1,2,3,4-6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido [3,2-g] chinolin (54)	47
8	NMR-Spektrum von 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido [3,2-g] chinolin (21)	48
10	IR-Spektrum von 1,10-Dioxo-4,7-Diacetyl-1,2,3-4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (58)	53
11	NMR-Spektrum von 1,10-Dioxo-4,7-Diacetyl-1,2,3, 4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (58)	54
12	IR-Spektrum von 1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12)	55
13	Massenspektrum von 1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12)	56
14	siehe Abb. 1	60

15 siehe Abb. 2 62

16 NMR-Spektrum von 7-Acetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (63) 64

17 UV/S-Spektrum von trans-Chinacridon (6) 71

18 UV/S-Spektrum von 4,9-Dioxo-1,4,6,9-Tetrahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (7) 72

19 UV/S-Spektrum von 4,9-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (8) 73

20 UV/S-Spektrum von cis-Chinacridon (19) 84

21 UV/S-Spektrum von 4,6-Dioxo-1,4,6,9-Tetrahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (20) 85

22 UV/S-Spektrum von 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (21) 86

23 UV/S-Spektrum von 4,6-Diamino-1,3-Diacetylbenzol (72) 93

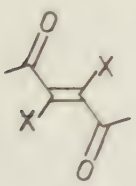
24 UV/S-Spektrum von 1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12) 112

Verzeichnis der Tabellen

Nr.		Seite
1	IR- und UV/S-Daten der trans-Chinacridon-Abbaureihe und der Indigo-Abbaureihe	74
2	IR- und UV/S-Daten der trans-Chinacridon- und der cis-Chinacridon-Abbaureihen	87
3	Experimentelle und theoretische Daten der trans- und cis-Abbaureihen	95
4	Experimentelle und theoretische Lichtabsorptionsdaten der Chinacridon-Abbaureihen und ihrer Untereinheiten	104
5	Theoretische Lichtabsorptionsdaten von angular angeordneten Chinacridon-Abbaureihen	110

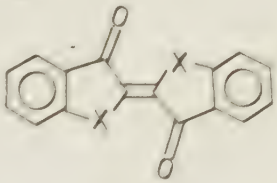
I. Einleitung und Problemstellung

Wie M.Lüttke und W.Kleebinger [1,2,3] mittels quantenchemischer Untersuchungen nach der MCAO-MO-Methode und Pariser-Parr-Pople-Rechnungen zeigen konnten, stellt das mesomere System (1) das Grundchromophor der Indigo-Farbstoffe (2) dar.



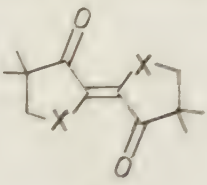
1

	X
a	NH
b	Se
c	S
d	O



2

Die experimentelle Bestätigung dieser Theorie gelang durch die Synthese der Verbindungen (3a-c) [4,5,6],



3

3a	NH
b	Se
c	S

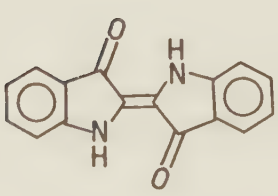
die als Mesomeriegerüst lediglich die zentrale Gruppierung (1) enthalten und typische Indigo-Eigenschaften aufweisen.

Jede weitere Verkleinerung des mesomeren Systems (1), z.B. durch Weglassen eines Donators oder Akzeptors hat - durch die Theorie [2] ebenfalls richtig vorausgesagt - den Verlust der Indigo-Eigenschaften und damit u.a. eine sprunghafte hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums [7,8,9,10] zur Folge.

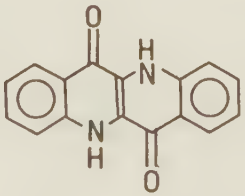
Da die spektroskopischen Eigenschaften der Gruppierung (1) von Konfiguration und Konformation [3] abhängig sind, erwies sich die sterische Fixierung je einer Donator- und Akzeptorgruppe in einem aliphatischen Fünfring [9] wie in (3) für die Sicherung sowohl der Koplanarität des mesomeren Systems, als auch der trans-s-cis-s-cis-Konfiguration der Carbonylgruppen als unerläßlich.

Es stellt sich nun die Frage, ob sich die aus den Indigo-Farbstoffen entwickelten Grundchromophor-Vorstellungen auch auf andere, insbesondere verwandte Farbstoffklassen übertragen lassen.

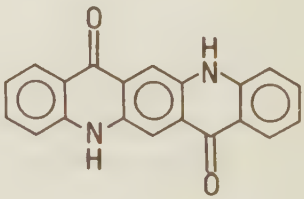
Eine offensichtlich starke Strukturverwandtschaft besteht zwischen Indigo (2a), dessen Isomeren Epindolindion (4) und Chinacridon (6), einem in der Technik häufig benutzten rot-violetten Pigmentfarbstoff.



2a



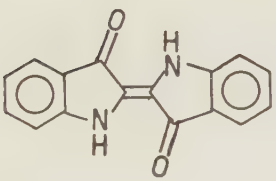
4



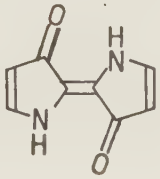
6

Während bei (2a) und (4) die Donator- und Akzeptorgruppen jeweils über eine zentrale Doppelbindung verknüpft sind, sind diese bei (6) analog an einen Benzolring angegliedert.

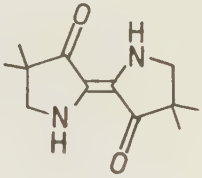
Geht man nun nach dem bei den Indigo-Farbstoffen erfolgreichen Prinzip der "schrittweisen Verkleinerung" vor, so ergibt sich analog zur "Indigo-Abbaureihe" (2 - 5 - 3) folgende "Chinacridon-Abbaureihe" (6 - 7 - 8).



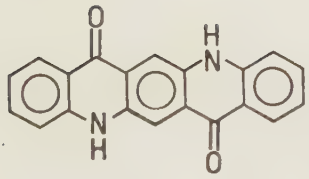
2



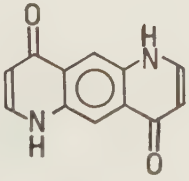
5



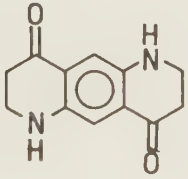
3



6



7



8

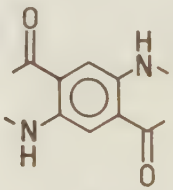
Frühere Untersuchungen [11] hatten ergeben, daß auch hier eine koplanare Anordnung durch Ringfixierung von Donator- und Akzeptorgruppen unbedingt erforderlich ist.

Nach den Ergebnissen in der Indigo-Reihe konnte man vermuten, daß die Verbindung (8) das Grundchromophor-System des Chinacridon enthält.

Diese Vermutung würde sich bestätigen, d.h. Chinacridon würde dann ein Grundchromophor-System enthalten und damit ein dem Indigo analoges Verhalten zeigen, wenn

1. in der "Abbaureihe" eine ähnlich geringfügige hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums auftritt wie bei den Indigoiden
2. bei weiterer Verkleinerung des Chromophors (8) eine starke, sprunghafte Hypsochromie beobachtet wird

Sind diese Forderungen vom Chromophorsystem (8) erfüllt, so ist die Gruppierung (9) als Stammchromophor des Chinacridon aufzufassen.



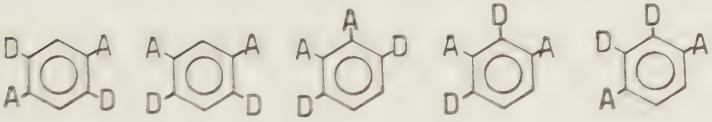
9

Sofern sich dies in der MO-Rechnung und übereinstimmend im Experiment bestätigt, ließe sich daraus ableiten, daß das typische Verhalten des Indigo im wesentlichen erhalten bleibt, wenn man in dessen Mesomeriezentrum die Doppelbindung durch einen Benzolring ersetzt.

Um nun zu überprüfen, ob diese Vermutung zutrifft, schien es sinnvoll, die "Abbaureihen" der Verknüpfungs-Isomeren des Chinacridons den obengenannten Kriterien zu unterwerfen.

Dabei sollten nur Systeme berücksichtigt werden, bei denen jeweils ein Donator und ein Akzeptor paarweise in einem Sechsring fixiert sind, um gleiche sterische und konformative Verhältnisse sowie die Koplanarität zu gewährleisten.

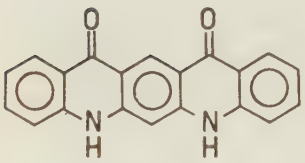
Mit dieser Einschränkung sind 5 verschiedene Anordnungsisomere denkbar:



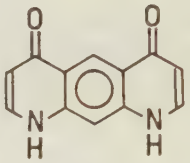
a b c d e

In der Anordnung (a) liegt das Chromophorsystem des cis-Chinacridons vor.

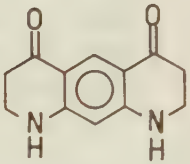
Spektroskopische Untersuchungen und MO-Rechnungen der "cis-Abbaureihe" (19 - 20 - 21)



19



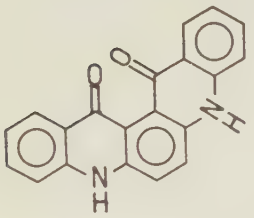
20



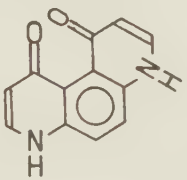
21

sollten zeigen, ob beim Übergang vom trans- zum cis-Chinacridon eine ähnlich starke hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums wie bei den Indigofarbstoffen auftritt.

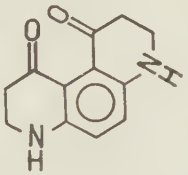
Aus den Verknüpfungsisomeren (c-e) lassen sich schließlich die angular angeordneten Chinacridone mit ihren Abbausubstanzen ableiten:



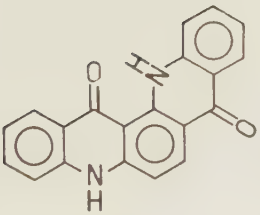
10



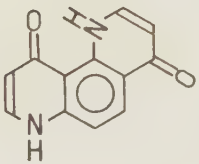
11



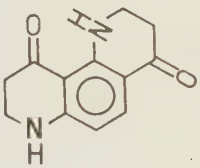
12



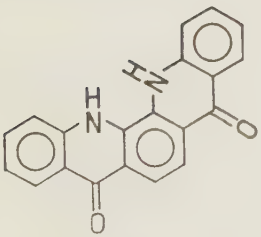
13



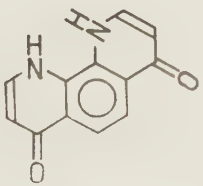
14



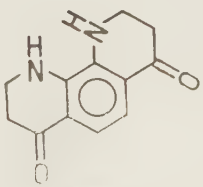
15



16



17



Neben dem Vergleich mit den Indigo-Farbstoffen verdienen die angeführten Chromophorsysteme besonderes Interesse zu Vervollständigung der von Heilbronner und Grinter [12] entwickelten Vorstellung über die Lichtabsorption von unterschiedlich mit Donator- und Akzeptorgruppen substituierten Aromaten.

Ein weiterer Anlaß für die vorgesehenen Untersuchungen liegt in der Frage nach der Natur der Elektronenübergänge, insbesondere desjenigen, der die langwelligste Absorption hervorruft.

Nach Heilbronner und Grinter [12] sowie nach Stevenson [13,14] lassen sich die Elektronenübergänge in zumindest 2-fach substituierten Aromaten je nach Ausmaß ihrer Elektronendichte-Änderung bei der Anregung in folgende 4 Grundtypen einteilen:

1) im aromatischen System lokalisierte Übergänge
2) Donator-Übergänge
3) Akzeptor-Übergänge
4) Innermolekulare Charge-transfer-Übergänge

Im Rahmen dieser Vorstellungen interessierte die Frage, zu welcher Art Übergang vor allem die langwelligste Bande gehört.

Da dies nach Heilbronner für die einzelnen Anordnungsisomeren ganz unterschiedlich ausfallen kann, erschien es sinnvoll, sämtliche Grundtypen zu untersuchen, um so mehr, als bisher nur di- und trisubstituierte, aber noch keine tetra-substituierten Aromaten untersucht worden waren.

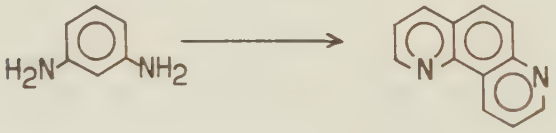
Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, durch Synthese aller vorstehender Chromophore die aufgezeigten "Abbaureihen" zu vervollständigen und durch Vergleich ihres Lichtabsorptions-Verhaltens mit quantenchemischen Rechnungen auf ihr spektroskopisches Verhalten, darunter auch auf eventuelle indigoide Eigenschaften zu untersuchen.

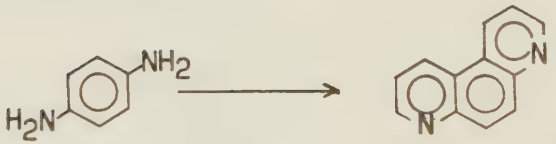
Der präparative Teil der Arbeit berichtet über die Synthesen der genannten Verbindungen, während im nachfolgenden Teil auf ihre spektroskopischen Eigenschaften eingegangen wird.
Daran anschließend werden die Ergebnisse verglichen und an Hand von quantenchemischen Rechnungen diskutiert.

II. Präparativer Teil

1) Allgemeines zur Synthese von Anthrazolin- und Phenanthrolinsystemen

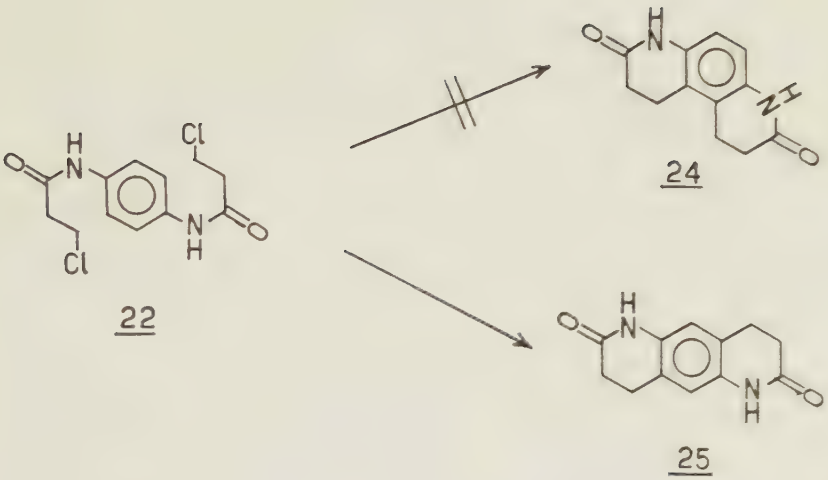
Untersuchungen von Skraup [15,16] hatten bewiesen, daß die Anwendung der von ihm entdeckten Chinolinsynthese auf m- und p-Phenylendiamine ausschließlich zu Phenanthrolinen mit angularer Struktur führt:





Demgemäß erwarteten Mayer, van Zythphen und Phillips [17] für die von ihnen durch intramolekulare Friedel-Crafts-Alkylierung von N,N'-Di-(ß-Chlorpropionyl)-m- und p-Phenylendiaminen (22 und 23) erhaltenen Produkte ebenfalls eine angulare Anordnung (24).

Sykes [18] konnte jedoch zeigen, daß dabei entgegen dieser Annahme eine lineare Struktur und damit ein 2,6-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-1,5-anthrazolin (25) entstanden war.



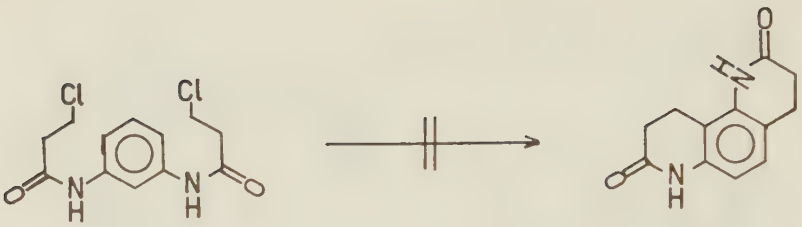
22

24

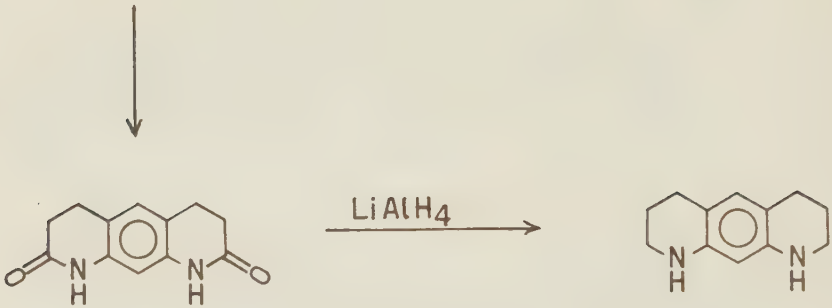
25

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit erwies sich auch das in gleicher Weise aus m-Phenylendiamin erhaltene vermeintliche 3,8-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (26) als linear gebaut (27).

Durch Reduktion mittels Lithium-Aluminium-Hydrid konnte daraus nämlich eine Verbindung erhalten werden, die in allen Eigenschaften mit dem von Ruggli et al. [19,20] auch auf anderem Wege erhaltenen 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-1,8-Anthrazolin (28) identisch war.

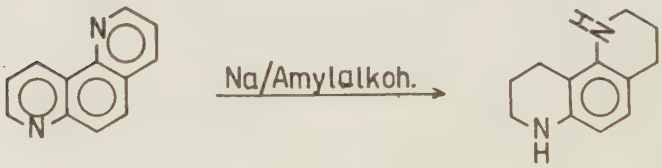


23 26



27 28

Dieser Strukturbeweis wurde noch zusätzlich erhärtet durch die Synthese des 1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (30) durch Hydrierung von 1,7-Phenanthrolin (29) mit Natrium in n-Amylalkohol.



29 30

Abb. 1: NMR-Spektrum von 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-1,8-Anthrazolin (28)

Im Gegensatz zu (28) tritt im NMR-Spektrum von (30) die erwartete ortho-Kopplung der benachbarten aromatischen Protonen von etwa 8 Hz auf.

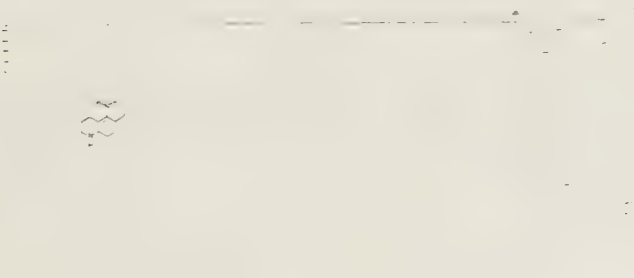


Abb. 2: NMR-Spektrum von 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-Dekahydro-

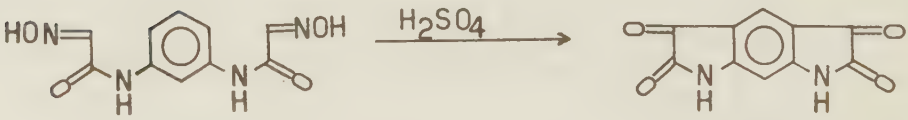
Aus diesen Ergebnissen und zahlreichen Beispielen der Literatur geht als Schlußfolgerung für intramolekulare elektrophile Zyklisierungen von N,N'-Disubstituierten m- und p-Phenylendiaminen hervor:

1. lineare Systeme entstehen, wenn die eingetretenen Gruppen als Substituenten einen +M- oder +I-Effekt aufweisen (z.B. Friedel-Crafts-Alkylierung)

2. angulare Systeme entstehen, wenn die eingetretenen Gruppen als Substituenten einen -M- oder -I-Effekt aufweisen (z.B. Friedel-Crafts-Acylierung)

Als einzige Ausnahme dieser Regel ist uns nur die von Z.J.Allan [21] mitgeteilte Synthese des linearen Bis-(Dioxo-pyrrolino)-benzols (31) bekannt.

Die lineare Struktur konnte durch Umsetzung nach Art der Pfitzinger-Reaktion zum bekannten 1,8-Anthrazolin gesichert werden.



31

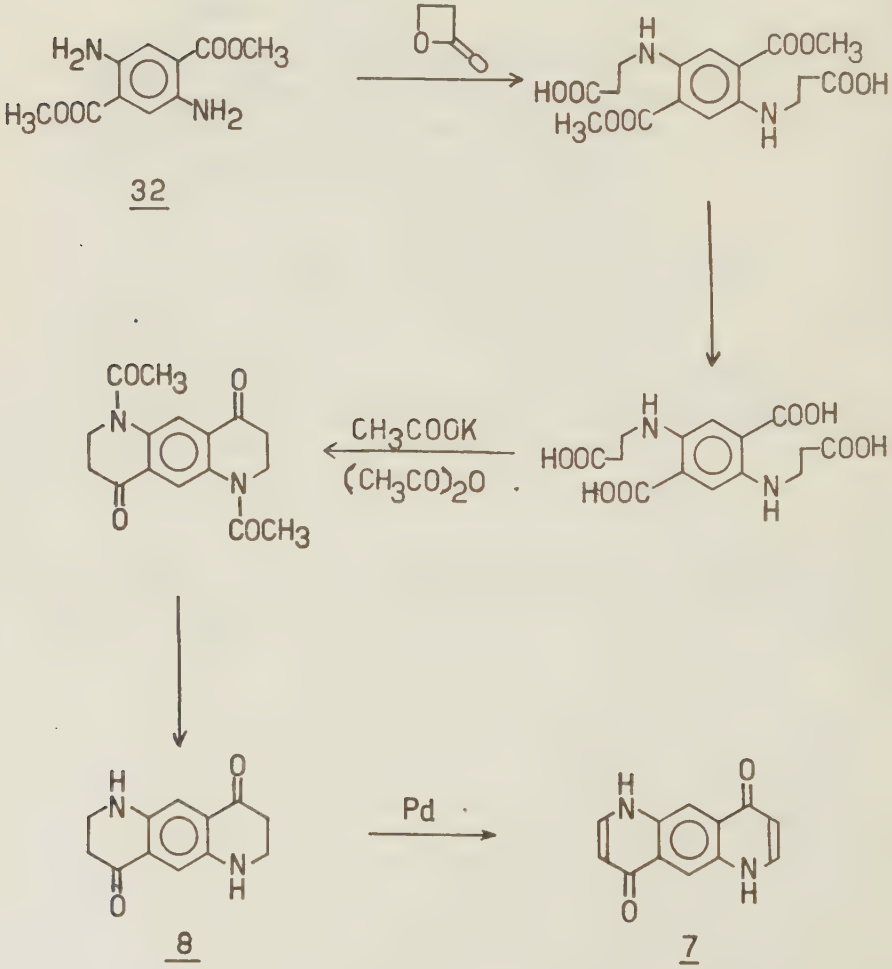
Für die Synthese der in der Einleitung angeführten Chromophorsysteme ergaben sich damit folgende Gesichtspunkte:

a) Nur angulare Systeme sollten durch direkte doppelseitige intramolekulare Zyklisierung darstellbar sein
(z.B. durch Friedel-Crafts-Acylierung)

b) Für lineare Systeme schien nur der indirekte Weg über eine Friedel-Crafts-Alkylierung und nachfolgende Umwandlung unter Erhalt des Molekülgerüsts oder, ausgehend von tetrasubstituiertem Benzol, ein anderes Ringschlußprinzip erfolgversprechend.

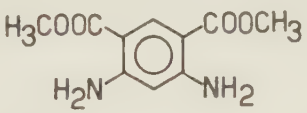
2) Versuche zur Synthese von 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin durch intramolekulare Kondensationsmethoden

a) Allgemeine Überlegungen und Umsetzungsversuche von 4,6-Diamino-isophthalsäure bzw. deren Dimethylester



Mit der von Bekhli et al. [22,23] vorgelegten Synthese des 1,4,6,9-Tetrahydro-4,9-Dioxo-Pyrido[2,3-g]chinolins (7) war auch ein für die Synthese des isomeren 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolins (21 bzw. 20) geeignet erscheinender Weg aufgezeigt.

Wie schon frühere Arbeiten [11] ergaben, stößt die Umsetzung des 4,6-Diamino-isophthalsäure-dimethylesters (33) mit Elektrophilen auf Schwierigkeiten, da bedingt durch die Mesomerie-Möglichkeiten die Aminogruppen in (33) gegenüber denen in 2,5-Diaminoterephthalsäure-dimethylester (32) eine außergewöhnlich schwache Nucleophilie aufweisen.

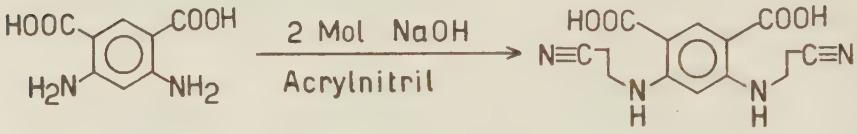


33

So ergab die Weiterführung früherer Untersuchungen, daß auch unter drastischen Bedingungen und langen Reaktionszeiten eine Umsetzung von (33) weder mit ß-Propiolacton oder Acrylnitril, noch mit Propiolsäuremethylester möglich war.

Auch wenn man zur weniger stark desaktivierten 4,6-Diamino-isophthalsäure (34) überging, so gelang die Umsetzung weder mit ß-Jodpropionsäure noch mit ß-Propiolacton.

Erst wenn man in Gegenwart der äquivalenten Menge Natronlauge in wäßrigem Medium mit einem großen



34 35

Überschuß Acrylnitril behandelte, erhielt man die erwartete 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure (35) in 92 %iger Ausbeute.

Da das Rohprodukt praktisch analysenrein anfiel, wurde auf eine weitere Reinigung verzichtet.

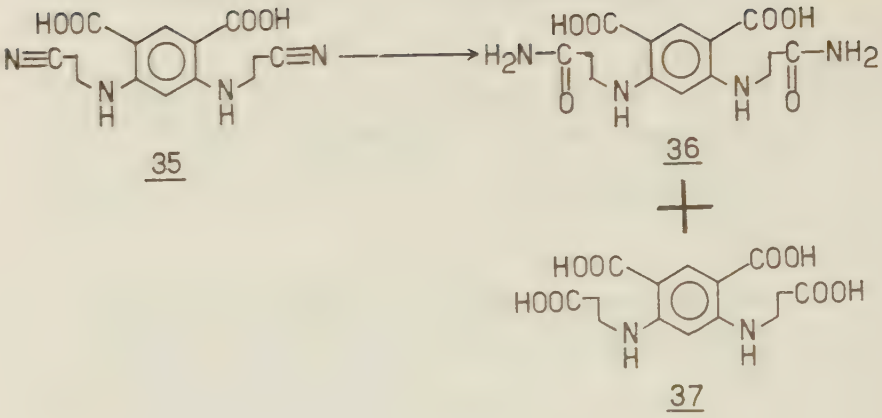
b) Versuche zur direkten Nitrilverseifung mit 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure

Zur Synthese der nach dem oben für (7) aufgezeigten Weg als Schlüsselverbindung notwendigen 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure sollte sich nun eine alkalische oder saure Nitrilverseifung anschließen.

Schon kurzzeitiges Kochen in 10 %iger NaOH-Lösung führte zu komplexen, nicht trennbaren Produktgemischen.
Bei stärkerer Alkali-Konzentration und längeren Reaktionszeiten ergaben sich schließlich überaus schwer lösliche Produkte, denen aufgrund der ungewöhnlich breiten Banden im IR-Spektrum eine polymere, uneinheitliche Struktur zugeschrieben wurde.

Nahm man die Nitrilverseifung im sauren Medium, z.B. in konz. Salzsäure vor, so wurden Gemische erhalten, deren Zusammensetzung stark von der Reaktionstemperatur abhängig war.

Während bei 0 °C hauptsächlich 4,6-Di-(ß-Aminocarbonyläthylamino)-isophthalsäure (36) neben wenig 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure (37) gebildet wurde, nahm der Anteil von (37) am Produktgemisch mit steigender Temperatur bis 75 °C stetig zu, wobei die Gesamtausbeute (36 + 37) stetig sank (bei 75 °C ca. 2-3 %).



Lag die Reaktionstemperatur bei 80 °C und höher, so konnte weder (36) noch (37) isoliert werden.

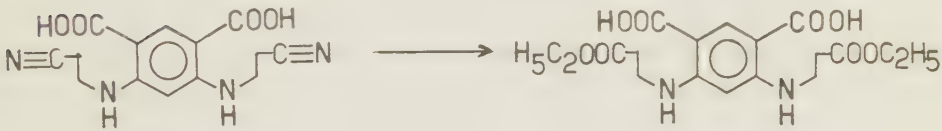
Wir führen dies und auch den erwähnten Rückgang der Gesamtausbeute bei steigender Temperatur auf die Decarboxylierung der aromatischen Carboxylgruppen, einer bei Anthranilsäurederivaten typischen Reaktion, zurück.

Unter dieser Annahme wird auch die gute Wasserlöslichkeit der erhaltenen Produkte verständlich.

c) Veresterung von 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure (35)

Angesichts der Schwierigkeiten bei der Nitrilverseifung erschien es zweckmäßiger, nach einer relativ schonenden Methode zur Umwandlung von (35) zu suchen. Dafür schien am besten die direkte Veresterung von Nitrilen über die Imincester-Hydrochloride geeignet.

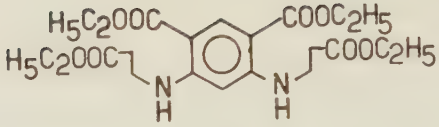
Unter diesen Bedingungen ließ sich (35) mit wasserfreier äthanolischer Salzsäure (gesättigt) bei max. 25 °C zu 4,6-Di-(ß-Carbäthoxy-äthylamino)-isophthalsäure (38) umsetzen.



35 38

Leider erwies sich diese Reaktion als nicht reproduzierbar; während mitunter bis zu 76 % Ausbeute erzielt wurde, blieb in vielen Fällen die Reaktion völlig aus oder ergab komplexe, nicht näher analysierte Gemische.

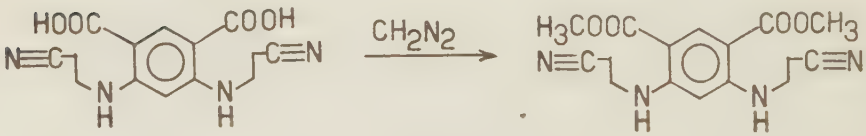
Führte man die Reaktion bei 40 °C durch, erhielt man grünlich gefärbte, nicht trennbare Gemische, die u.a. den allerdings nur spektroskopisch nachgewiesenen 4,6-Di-(ß-Carbäthoxy-äthylamino)-isophthalsäurediäthylester (39) enthielten.



39

Da bei noch höherer Temperatur hauptsächlich Zersetzungsprodukte gefunden wurden, lag die Vermutung nah, daß auch hier die Temperatur-Empfindlichkeit der aromatischen Carboxylgruppen für das Mißlingen der Reaktion verantwortlich war.

Um diese unerwünschte Nebenreaktion auszuschließen, wurde (35) mit Diazomethan in Äthylenglykol-Monomethyläther in 61 % Ausbeute zum 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (40) umgesetzt.



35 40

Das IR-Spektrum dieses Esters zeigt eine NH-Schwingung bei 3325 cm^{-1}, eine C=O- (1665 cm^{-1}) und eine C≡N-Schwingung bei 2250 cm^{-1}.

Abb. 3: IR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (40)

Der recht stabile Ester ließ sich dann wie erwartet mit HCl-gesätt. abs. Methanol bei 25 °C in guter Ausbeute zu 4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)- isophthalsäure-dimethylester (41) umsetzen.

40 41

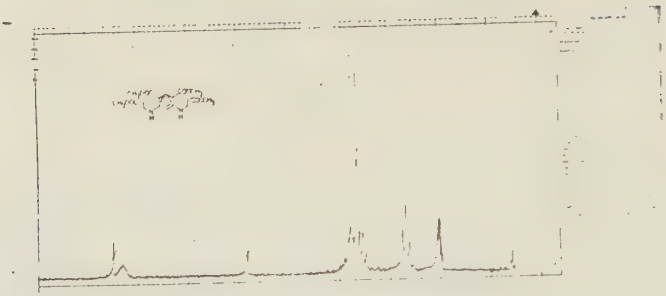


Abb. 4: NMR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (41)

Noch einfacher gestalteten sich diese beiden Reaktionsschritte, wenn man im Eintopf-Verfahren sofort nach der Veresterung von (35) mit Diazomethan das Lösungsmittel zur Trockene abdestillierte und den Rückstand der sauren Methanolyse unterwarf.

Mit der vorgelegten Synthese von (41) war es nun durch einfache Verseifung möglich, das Nitril unter Umgehung der Amidstufe in die entsprechende Carbonsäure (37) umzuwandeln.

d) Verseifung von 4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (41) und Synthese von 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure (37)

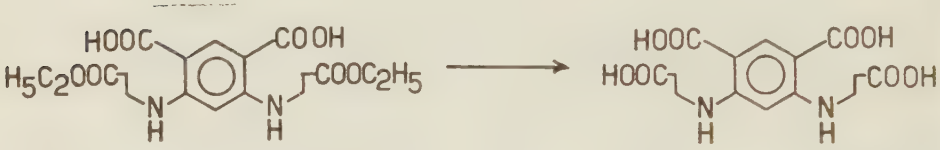
Um eventuelle Decarboxylierung (s.o.) zu vermeiden, wurde (41) mit konz. HCl bei max. 25 °C behandelt. Überraschend wurde in quantitativer Ausbeute 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (42) erhalten.

41 42

Die Zuordnung der Estergruppen als aromatisch gebunden ergibt sich aus dem IR-Spektrum.

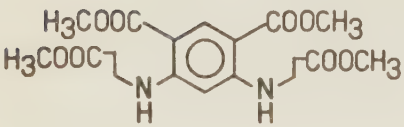
Abb. 5: IR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (42)

Während bei (41) z.B. die aliphatisch gebundenen Estergruppen durch eine Bande bei 1730 cm^{-1} repräsentiert werden, findet man im Spektrum von (42) 2 Carbonylgruppen bei 1682 cm^{-1} (Ester) und bei 1700 cm^{-1} (Carboxylgruppe).

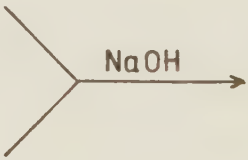


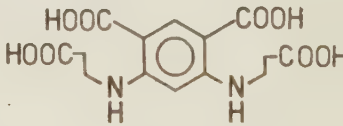
38 37

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wurde aus den zuvor beschriebenen (38) jedoch in ebenfalls nahezu quantitativer Ausbeute 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure (37) erhalten.

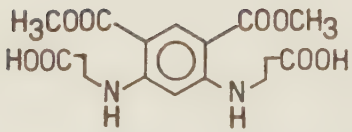


41





37



42

Diese Verbindung wird gleichfalls sehr rein und nahezu quantitativ durch 1-stündiges Kochen mit 10 %iger Natronlauge sowohl aus (41) als auch aus (42) erhalten.

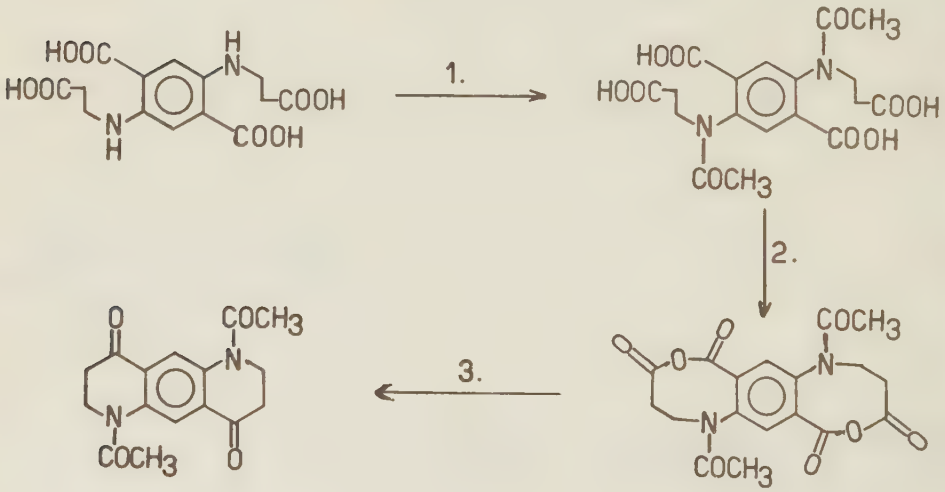
Allem Anschein nach sind bei diesen Verbindungen entgegen sonstiger Regel die aliphatisch gebundenen Estergruppen reaktiver als die aromatischen.

Mit der Synthese von (37) und (41) waren die Schlüsselverbindungen zum Aufbau des heterocyclischen Chromophorsystems (21) greifbar.

e) Zyklisierungs- und Kondensationsversuche

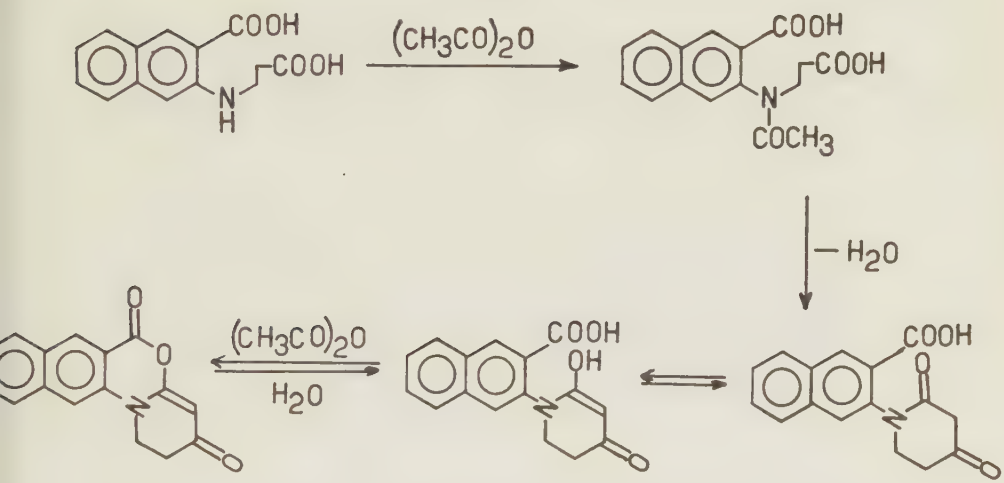
Die von Bekhli [24] beschriebene Zyklisierung umfaßt drei verschiedene Reaktionsschritte:

Zunächst erfolgt die Acylierung der freien Aminogruppen; dem schließt sich über verschiedene Zwischenstufen, für die das neben einem Überschuß von Acetanhydrid im Reaktionsgemisch anwesende Kalium-acetat verantwortlich ist, die Bildung eines zyklischen Anhydrids an.



Bei weiterem Erhitzen der Reaktionsmischung auf etwa 130 °C wird daraus unter CO_2-Abspaltung das heterocyclische Keton erhalten.

Als Nebenreaktion tritt der von Bekhli, Kozyreva und Peresleni [25] bei der 3-(2-Carboxy-3-naphthylamino)-propionsäure gefundene Ringschluß auf.



Besonders wenn kein Kalium-acetat zugesetzt wird, gewinnt der letztgenannte Reaktionstyp die Oberhand.

Die Endprodukte dieser unerwünschten Nebenreaktion stehen im Tautomeren-Gleichgewicht miteinander und sind daher aufgrund der möglichen Keto-Enol-Tautomerie leicht in verdünnten wäßrigen Alkali-Laugen löslich.
Sie lassen sich dadurch sehr leicht von den darin unlöslichen Ketonen abtrennen.

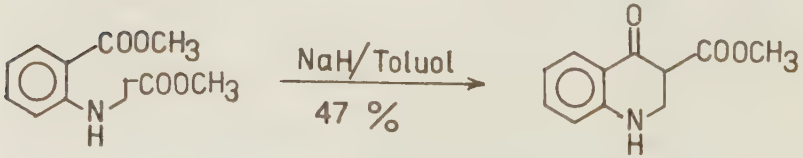
Wurde nun (37) unter den für die Synthese von (8) erfolgreichen Reaktionsbedingungen umgesetzt, so fanden sich trotz Variation der Kalium-acetat-Konzentration, der Temperatur und der Reaktionsdauer nur Produkte, die in Alkalien leicht löslich waren.

Dies legte den Schluß nahe, daß hier die Nebenreaktion trotz reichlichem Kalium-acetat-Zusatz ausschließlich abgelaufen war.

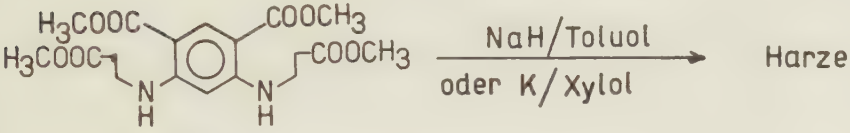
Da sich dies nur durch Umsetzung mit einem anderen Acylierungsmittel vermeiden läßt und Vorversuche zur Benzoylierung von (37) auf erhebliche Schwierigkeiten stießen, wurde dieser Syntheseweg aufgegeben.

Stattdessen wurden Versuche unternommen, (41) nach Dieckmann mit verschiedenen Kondensationsmitteln wie NaH in Toluol und K/Xylol zu zyklisieren.

Während G.R.Proctor et al. [26] trotz der ungeschützt-Aminogruppe mit NaH in Toluol immerhin eine Ausbeute



von 47 % erzielten, konnten wir bei der entsprechenden Reaktion mit (41) nur geringe Mengen harziger Produkte erhalten.



41

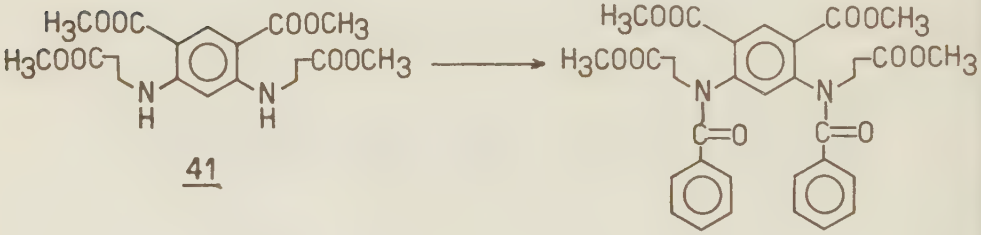
Hierbei wie auch bei einigen anderen Reaktionen konnten wir beobachtet, daß die Ausbeute sich oft drastisch - und zwar erheblich stärker als vorausberechnet - verkleinerte, wenn eine Reaktion mehrfach im gleichen Molekül ablief.

f) Acylierung von 4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthyl-amino)-isophthalsäure-dimethylester (41) und Ringschlußversuche

Um Nebenreaktionen bei der Zyklisierung durch freie Aminogruppen zu vermeiden, schien es zweckmäßig, diese durch Acylierung zu schützen.

Da in Vorversuchen bei Anwendung von Acetanhydrid schlecht zu reinigende Öle erhalten wurden, zogen wir Benzoylchlorid als Acylierungsmittel vor.

Durch kurzes Kochen von (41) mit einem Überschuß Benzoylchlorid in Pyridin wurde der erwartete N,N'-Dibenzoyl-4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (43) in einer Ausbeute von 82 % erhalten.



41 43

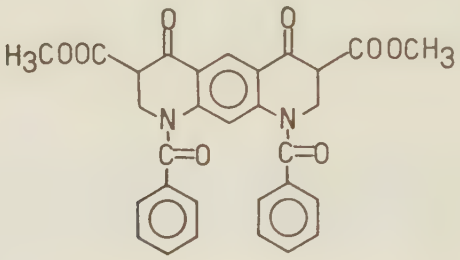
Bemerkenswert scheint uns, daß im NMR-Spektrum von (43) im Gegensatz zu (41) besonders breite, unscharfe Banden mit kaum erkennbaren Aufspaltungsmustern auftraten.

Abb. 6: NMR-Spektrum von N,N'-Dibenzoyl-4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (43)

Anscheinend ist die freie Drehbarkeit besonders der Propionsäureester-Gruppierung durch die relativ voluminöse Benzoylgruppe so weit beeinträchtigt, daß verschiedene Konformere vorliegen können.
Dadurch ergeben sich wahrscheinlich geringfügig voneinander verschobene Signale, deren Überlagerung zu verbreiterten und unscharfen Banden führt.

Führte man mit dem so erhaltenen Ester, der keine störenden freien Aminogruppen enthält, eine Dieckmann-Kondensation mit NaH in Toluol durch, so wurde daraus in 9 %iger Ausbeute ein nicht analysenrein zu erhaltendes Produkt gewonnen.

Es sollte sich aber dem NMR-Spektrum zufolge im wesentlichen um den erwarteten Ketoester (44) handeln.



44

Bestätigt wird die Struktur von N,N'-Dibenzoyl-3,7-Di-Methoxycarbonyl-4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (44) besonders durch folgendes:

1. Nur ein Signal passend für Estermethyl $\tau = 5{,}99$
2. Aromatisches Multiplett τ 1,7-2,6 (Benzoylgruppen)
3. Verbreitertes Signal bei τ -2,35 (Enol-H)
4. Zwei Singuletts bei τ -0,07 und τ 1,03 (zentraler Ring)

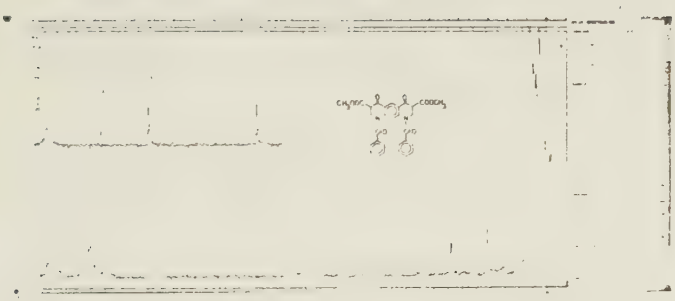


Abb. 7: NMR-Spektrum von N,N'-Dibenzoyl-3,7-Di-Methoxycarbonyl-4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (44)

Versuchte man daraus durch Verseifung und Decarboxylierung der Estergruppen und gleichzeitige hydrolytische Entfernung der Benzoylgruppen das gewünschte heterocyclische Keton (21) zu synthetisieren, so wurden nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Mit dem gleichen Ergebnis endeten Versuche, nach der Zyklisierung den Ketoester zu verseifen ohne ihn zuvor zu isolieren und zu reinigen.

Da auf dem bisher beschriebenen aufwendigen und langwierigen Syntheseweg der erforderliche Ketoester nur in sehr kleiner Gesamtausbeute erhalten werden konnte, und wegen der Schwierigkeit, diesen zu verseifen, wurde diese Synthese zugunsten eines einfacheren und besseren Weges aufgegeben.

3) Versuche zur Darstellung von 1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12) durch intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung

a) Synthese von N,N'-Diacetyl-N,N'-(ß-Cyanoäthyl)-p-Phenylendiamin (45) und Versuche zur intramolekularen Houben-Hoesch-Synthese

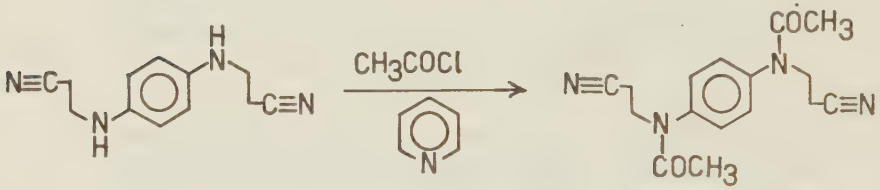
Wie schon in der Einleitung erwähnt, sollte der Aufbau von angular angeordneten Chromophorsystemen durch direkte intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung möglich sein.

Um nun zu prüfen, ob auf diesem Wege sämtliche drei isomeren angularen Systeme zugänglich wären, schienen p-Phenylendiamin-Derivate als Modellsubstanzen ambesten geeignet.

Einerseits waren diese als Ausgangsprodukte am leichtesten zugänglich und zum großen Teil schon in der Literatur beschrieben, andererseits schien der Ringschluß hierbei durch sterische Hinderung außergewöhnlich erschwert.

Da bei m- und o-Phenylendiamin-Derivaten eine erheblich geringere sterische Hinderung zu erwarten war, konnte man annehmen, daß nach Gelingen des Ringschlusses mit einem p-Phenylendiamin-Derivat die anderen beiden Isomeren nach der gleichen Methode leicht darstellbar sein sollten.

Dazu wurde zunächst das von R.J.Bates et al. [27] beschriebene N,N'-Di-(ß-Cyanoäthyl)-p-Phenylendiamin mit Acetylchlorid in Pyridin zum N,N'-Diacetyl-N,N'-Di-(ß-Cyanoäthyl)-p-Phenylendiamin (45) umgesetzt.



45

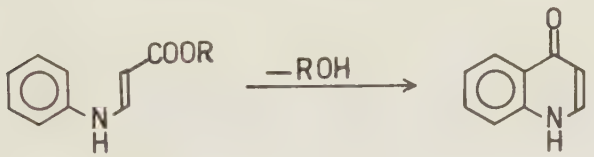
Diese Substanz wurde nun der intramolekularen Houben-Hoesch-Ketonsynthese unterworfen.

Als Katalysator diente $AlCl_3$, als Lösungsmittel Äther oder Chlorbenzol. In einigen Fällen wurde auch in einer $AlCl_3$-Schmelze gearbeitet. [41,42,43]

Auch unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen, z.B. in einer $AlCl_3$-Schmelze bei 175 °C, konnte keine Zyklisierung beobachtet werden.

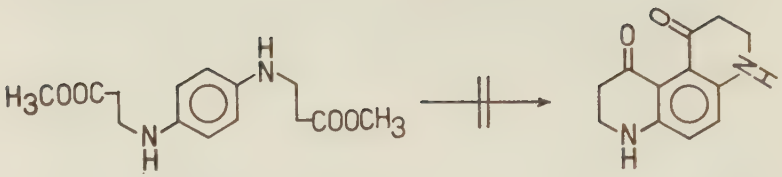
b) Versuche zur thermischen Zyklisierung von N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyläthyl)-p-Phenylendiamin (46)

3-Anilino-Acrylsäureester und deren Derivate [38,39,40] werden in nahezu quantitativer Ausbeute durch kurzzeitiges Erhitzen in einem hochsiedenden Lösungsmittel wie Paraffin, Diphenyl oder Diphenyläther unter Abspaltung des entsprechenden Alkohols zu 4-Chinolonen zyklisiert.



Es schien nun wegen der Einfachheit der Synthese und der hohen Ausbeuten lohnend, zu prüfen, ob sich N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyläthyl)-p-Phenylendiamin [28] (46), das anstatt der Acrylestergruppe zwei Propionsäureester-Gruppierungen enthält, in gleicher Weise thermisch zyklisieren läßt.

Dazu wurde (46) in Diphenyläther auf etwa 255 °C erhitzt, wobei die Reaktionsdauer zwischen 10 Minuten und 18 Stunden variiert wurde.



46 12

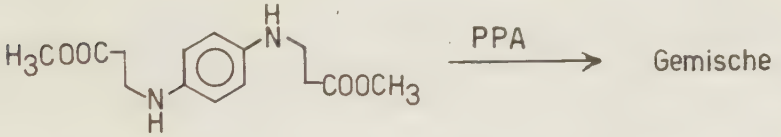
Während bei kurzen Reaktionszeiten die eingesetzte Substanz im wesentlichen zurückgewonnen wurde, nahm der Anteil an Zersetzungsprodukten mit steigender Reaktionsdauer schnell zu.

Das erwartete Produkt (12) konnte jedoch in keinem Fall erhalten werden.

Allem Anschein nach ist die 3-Anilino-Propionsäure-ester-Gruppierung in (46) weder reaktiv noch thermisch stabil genug für derart drastische Reaktionsbedingungen.

c) Versuche zur Umsetzung von N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyläthyl)-p-Phenylendiamin (46) und von p-Phenylendiamin/Acrylsäure-Gemischen mit Polyphosphorsäure

Um die erwähnten Schwierigkeiten zu umgehen, wurden Versuche unternommen, (46) in Polyphosphorsäure (PPA) zu zyklisieren.
Dazu wurde (46) in etwa der 30fachen Gewichtsmenge PPA mehrere Stunden auf 100-150 °C erhitzt.
Nach dem Verdünnen mit Wasser und Extraktion mit Chloroform wurde in geringer Menge (etwa 5 %) ein Stoffgemisch erhalten, das im Dünnschichtchromatogramm mehr als 10 verschiedene Zonen ergab.

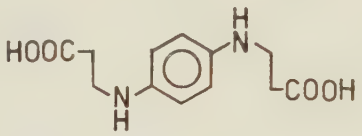


46

Auch wenn die Reaktion unter sorgfältigstem Sauerstoffausschluß in einer Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt wurde, erhielt man das gleiche Resultat.
Es mußte demnach angenommen werden, daß mehrere Nebenreaktionen gleichzeitig aufgetreten waren.

Noch komplexere Gemische mit bis zu 24 unterscheidbaren Zonen wurden in ähnlich niedriger Ausbeute erhalten, wenn p-Phenylendiamin und Acrylsäure im PPA bei [illegible] die Reaktion gebracht wurden.

Aufgrund dieser Ergebnisse waren ähnliche Resultate bei der Umsetzung von N,N'-Di-(β-Carboxyäthyl)-p-Phenylendiamin (47) zu erwarten.

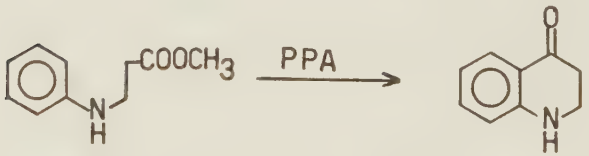


47

Deshalb wurde auf solche Versuche von vornherein verzichtet.

Hier bestätigte sich abermals die schon erwähnte Beobachtung, daß die Ausbeuten oft unerwartet stark zurückgehen, wenn eine Reaktion im gleichen Molekül mehrfach abläuft.

So gelang sowohl die Reaktion von 3-Anilino-propionsäure-estern [29] (48) als auch die Umsetzung von Anilin mit Acrylsäure in PPA [30] mit 50-70 % Ausbeute.

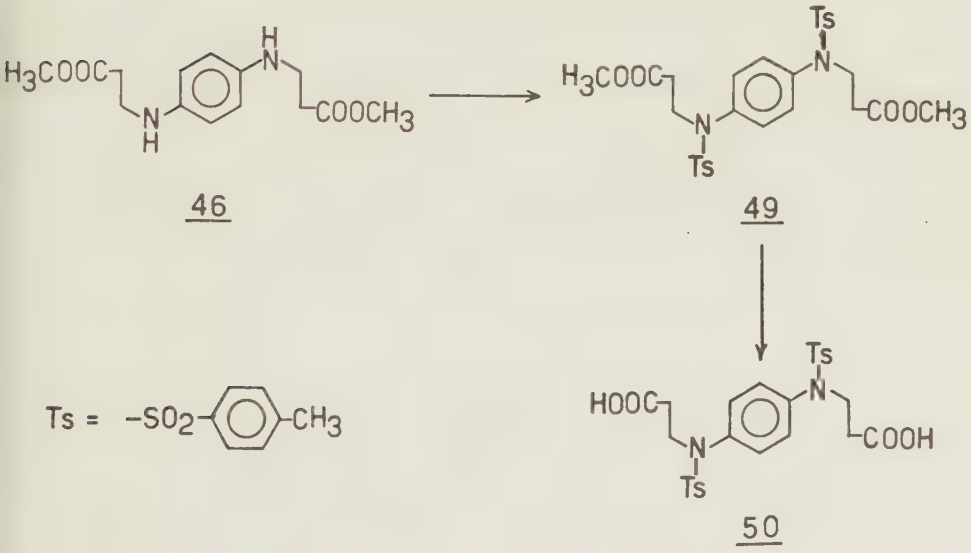


48

d) Synthese von N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Carboxyäthyl)-p-Phenylendiamin (50) und Ringschlußversuche

Der schon erwähnte Ester (46) wurde in Pyridin mit p-Toluolsulfonylchlorid in 88 %iger Ausbeute zu N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthyl)-p-Phenylendiamin (49) umgesetzt.

Durch vorsichtige alkalische Verseifung erhielt man daraus in 91 %iger Ausbeute N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Carboxyäthyl)-p-Phenylendiamin (50).



Mit dieser Dicarbonsäure wurden folgende Zyklisierungsversuche unternommen:

1. Überführung mit $SOCl_2$ in das Säurechlorid und Umsetzung mit $AlCl_3$ in Chlorbenzol
2. Überführung mit $SOCl_2$ in das Säurechlorid und Umsetzung mit $SnCl_4$ in Chlorbenzol
3. Erhitzen in Polyphosphorsäure bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 150 °C
4. Erhitzen mit Phosphoroxytrichlorid auf 100 °C

Bei allen aufgeführten Methoden wurde entweder keine Umsetzung oder nur Zersetzung beobachtet.

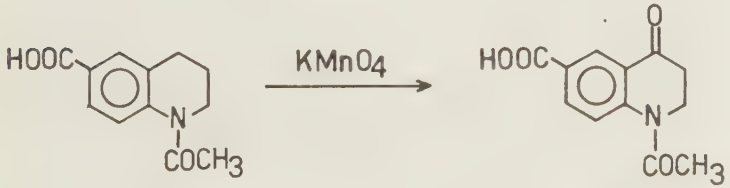
4) Synthese von 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydropyrido[3,2-g]chinolin (21) durch Oxydation und Dehydrierung von 4,6-Dioxo-1,4,6,9-Tetrahydropyrido[3,2-g]chinolin (20)

Da sich (21) wie schon erwähnt nicht direkt durch intramolekulare Zyklisierung darstellen läßt, schien es sinnvoll vom fertigen Molekülgerüst auszugehen und dies entsprechend zu substituieren.

Als einfachste und sicherste Methode erwies sich die direkte Oxydation in der Benzylstellung mittels $KMnO_4$.

Mit Hilfe dieser Methode konnten R.L.Augustine und L.G.Bierer [51] aus einem 1-Acetyl-2,3,4,5-Tetrahydro-Benzazepin das entsprechende 5-Oxo-Derivat synthetisieren.

In gleicher Weise erhielten J.A.Hirsch und G.Schwartzkopf [52] aus 1-Acetyl-6-Carboxy-1,2,3,4-Tetrahydrochinolin (51) in 79 %iger Ausbeute 1-Acetyl-6-Carboxy-2,3-Dihydrochinolon-4 (52).



51 52

Als Ausgangsmaterial für die Synthese von (21) wurde das anfangs beschriebene 1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-1,8-Anthrazolin gewählt.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen mußten die Aminogruppen durch Acetylierung mit Acetanhydrid geschützt werden.

Nach einer Reihe von Versuchen erwies es sich als am zweckmäßigsten, die Oxydation in einem 1:1-Gemisch t-Butanol/Wasser bei 60 °C mit $KMnO_4$ im Gegenwart eines Überschusses $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ durchzuführen.

53 54

Da bei der Reduktion von Kalium-Permanganat in alkalischer Lösung pro Mol KMnO4 2 Mol KOH gebildet wird, ist der Zusatz von Magnesiumsulfat-Hept. (hier als Puffer notwendig, um die Verseifung der Amidfunktion in (53) zu unterbinden.

Unter diesen relativ schonenden Reaktionsbedingungen wurde das erwartete 1,9-Diacetyl-4,6-Dioxo-1,2,3,4,-6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (54) in einer Ausbeute von 50 % erhalten.

Die angegebene Struktur von (54) ist durch die Analyse, das IR-Spektrum mit 2 Carbonylfrequenzen bei 1672/cm und 1660/cm und besonders durch das NMR-Spektrum als gesichert anzusehen.

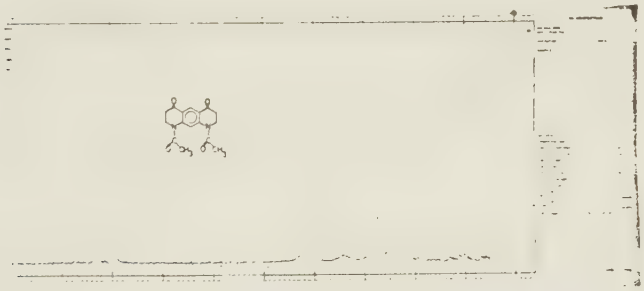


Abb. 8: NMR-Spektrum von 1,9-Diacetyl-4,6-Dioxo-1,2,3,4,-6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (54)

Das Spektrum zeigt die erwarteten zwei Triplette für die benachbarten Methylengruppen bei τ 5,74 ($N-CH_2$-) und 7,23 ($C=C-CH_2$-), das Methylprotonensignal der Acetylgruppen bei τ 7,54 sowie die Protonen des aromatischen Ringes bei 1,97 und 2,02.

Zur Verseifung der Amidgruppierungen wurde (54) mit einem Gemisch aus konz. Salzsäure, Eisessig und Wasser im Verhältnis 2:2:1 30 Minuten unter Rückfluß gekocht.

54 21

Wir erhielten so in 92 %iger Ausbeute das gewünschte 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]-chinolin (21).

Abb. 9: NMR-Spektrum von 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (21)

Das IR-Spektrum zeigt dementsprechend eine NH-Schwingung bei 3315/cm und zwei Carbonylbanden bei 1654/cm und 1693/cm.

Die weitere Umsetzung zum 4,6-Dioxo-1,4,6,9-Tetrahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (20) sollte nun durch katalytische Dehydrierung erfolgen.

Da Bobbitt et al. [25] 4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (8) durch Erhitzen mit einem großen Überschuß Palladium in Xylol in nur 63 % Ausbeute dehydriert hatten, zogen wir es vor, zur Erhöhung der Ausbeute als Wasserstoffakzeptor Maleinsäure wie von Blackfield und Harriola [3] zuzusetzen.

Durch längeres Kochen von (21) mit einem Überschuß von Maleinsäure in alkalischer Lösung in Gegenwart von Palladium wurde das erwartete 1,4,6,9-Tetrahydro-4,6-Dioxo-Pyrido[3,2-g]chinolin (20) in einer Ausbeute von 92 % erhalten.

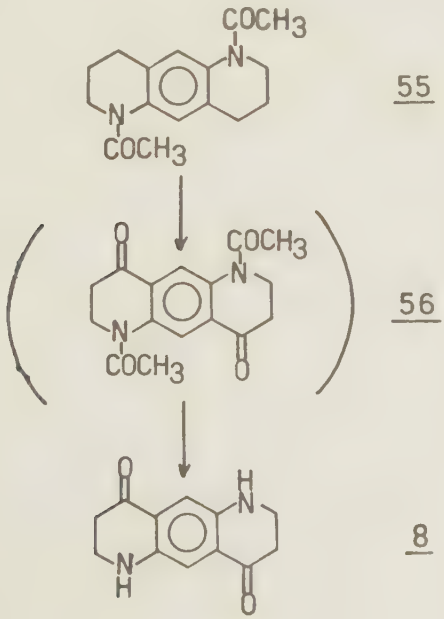
21 20

Damit war ein Zugang zu den bisher noch nicht bekannten "Aza-Ausubetonen" des cis-Chinocridons eröffnet.

5) Synthesen von 4,9-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (8) und 1,10-Dioxo-1,2,3,4,-7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12) durch Oxydation

Da das von A.F.Bekhli und F.S.Nikhailitsin [22] erstmals synthetisierte (8) nur durch eine aufwendige zehnstufige Synthese zu erhalten war, schien es sinnvoll, (8) wesentlich einfacher in gleicher Weise wie (21) durch Oxydation von 1,6-Diacetyl-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (55) [18] darzustellen.

Als zusätzliche Erleichterung ergab sich aus den Untersuchungen, daß die Zwischenstufe (56) ohne weitere Reinigung sofort weiter umgesetzt werden konnte.



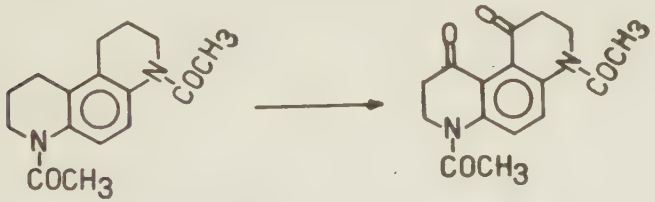
So wurde auf diesem Wege (8) aus (55) in einer Ausbeute von 42 % synthetisiert.

Das erhaltene Produkt erwies sich als identisch mit einer nach A.P.Bekhli und P.S.Mikhailitsin dargestellten Probe.

Mit dieser neuen Synthese wurde ein zusätzlicher nur sechsstufiger Zugang zu (8) eröffnet.

Gleichzeitig wird damit die allgemeine Brauchbarkeit der Benzyloxydation als Prinzip zum Aufbau heterocyclischer Ketone mit einer dem 4-Oxo-1,2,3,4-Tetrahydrochinolin analogen Struktur unterstrichen.

Unterwarf man das von P.O.Sykes [18] beschriebene 4,7-Diacetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (57) unter den gleichen Reaktionsbedingungen der Benzyloxydation, so erhielt man in 56 % Ausbeute das erwartete 1,10-Dioxo-4,7-Diacetyl-1,2,3,4,-7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (58).



57 58

Die Struktur ist durch das IR- und NMR-Spektrum, sowie durch eine befriedigende Elementaranalyse gesichert.

Abb. 10: IR-Spektrum von 1,10-Dioxo-4,7-Diacetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (58)

Aufgrund der in dieser Verbindung auftretenden Spiegelsymmetrie wird ein sehr bandenarmes IR-Spektrum mit 3 Carbonylschwingungen bei 1690/cm, 1682/cm und 1663/cm gefunden.

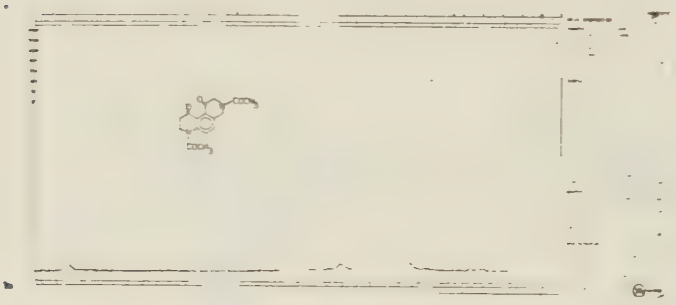


Abb. 11: NMR-Spektrum von 1,10-Dioxo-4,7-diacetyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10-decahydro-4,7-phenanthrolin (100)

Im NMR-Spektrum treten die charakteristischen Tripletts der benachbarten Methylengruppen bei τ 7,44 ($O{=}C\text{-}CH_2\text{-}$) und 5,95 ($N\text{-}CH_2\text{-}$) neben dem Singulett der Acetyl-Methylprotonen bei τ 7,73 auf. Außerdem wird ein Singulett bei τ 2,20 beobachtet, das den beiden magnetisch äquivalenten Aromaten-Protonen zuzuordnen ist.

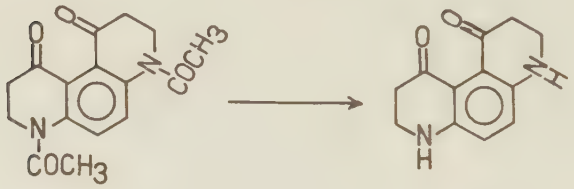
Verseifte man nun dieses Acetylketon in der üblichen Weise durch 30-minütiges Kochen mit einem 2:2:1-Gemisch aus konz. Salzsäure, Eisessig und Wasser, so trat bei Zusatz von verdünnter Alkalilauge zu den Reaktionsprodukten nicht die sonst übliche Ausfällung des freien Amins auf.

Die Reaktionsprodukte bildeten stattdessen eine intensiv rot gefärbte Lösung, aus der erst durch Perforation mittels Chloroform eine hochrote Substanz gewonnen wurde.

Dies Verhalten deutet darauf hin, daß bedingt durch die räumliche Nähe der Carbonylgruppen eine starke Tendenz zur Enolisierung besteht.
Gestützt wird diese Auffassung durch das Auftreten einer verbreiterten Bande im IR-Spektrum bei 3238/cm, die der O-H-Schwingung des Enols zuzuordnen ist.

Abb. 12: IR-Spektrum von 1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-4,7-äthanobenzolin (13)

Das Spektrum zeigt ferner eine NH-Schwingung bei 3322/cm und wie für ein spiegelsymmetrisches Molekül zu erwarten, zwei Carbonylschwingungen - eine antisymmetrische und eine symmetrische - bei 1642/cm und 1629/cm.



58 12

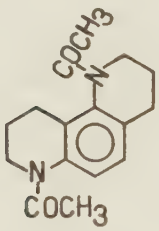
Durch Umkristallisation des Rohprodukts aus Methanol, das als einziges Lösungsmittel geeignet schien, wurden rote Kristalle erhalten, die in wechselnden Mengen Methanol enthielten.
Erst durch Trocknung im Hochvakuum konnte die Substanz in reiner Form erhalten werden.

Abb. 19: Massenspektrum von 1,10-Diaza-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-phenanthrolin (12)

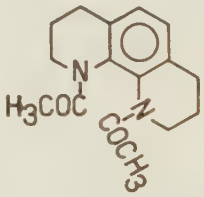
... angegebene Struktur konnte zusätzlich durch Hochauflösungs-Massenspektroskopie und Peak-Matching gesichert werden. Auf eine Elementaranalyse wurde deshalb verzichtet, zumal nur eine geringe Substanzmenge zur Verfügung stand.
Es ergab sich folgende Zerfallsreihe:

6) Versuche zur Synthese von 4,10-Dioxo-1,2,3,4,-7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (15) und 4,7-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,10-Phenanthrolin (18)

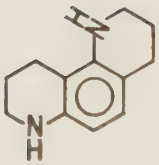
Zur Synthese von (15) und (18) durch Benzyloxydation mit $KMnO_4$ war es zunächst notwendig, die bisher noch nicht bekannten Schlüsselverbindungen 1,7-Diacetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (59) und 1,10-Diacetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,10-Phenanthrolin (61) darzustellen.



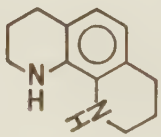
59



61



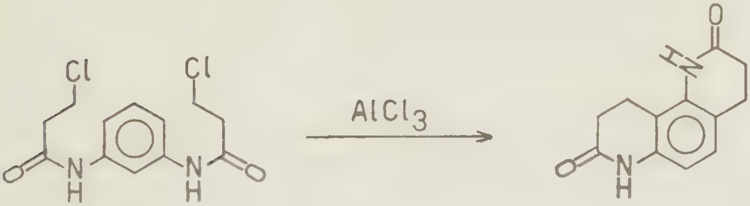
30



62

Von den freien Diaminen war bisher nur das 1,2,3,4,-7,8,9,10-Oktahydro-1,10-Phenanthrolin (<u>62</u>) in der Literatur [34] beschrieben.
Das 1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (<u>30</u>) mußte dagegen neu synthetisiert werden.

Als Ausgangsmaterial bot sich das von Mayer, van Zythphen und Phillips [17] durch $AlCl_3$-Schmelze aus N,N'-Di-(3-Chlorpropionyl)-m-phenylendiamin (<u>23</u>) erhaltene 2,8-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (<u>26</u>) an.



23 26

[illegible] mit Lithium-Aluminium-Hydrid in Äther erhielten wir daraus in einer [illegible] in [illegible], [illegible] analyse nach dem erwarteten ([illegible]) [illegible], nicht [illegible] in [illegible].

So konnte im IR-Spektrum [illegible] zwei [illegible]

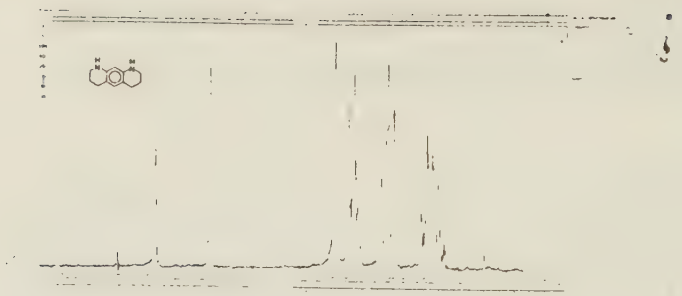
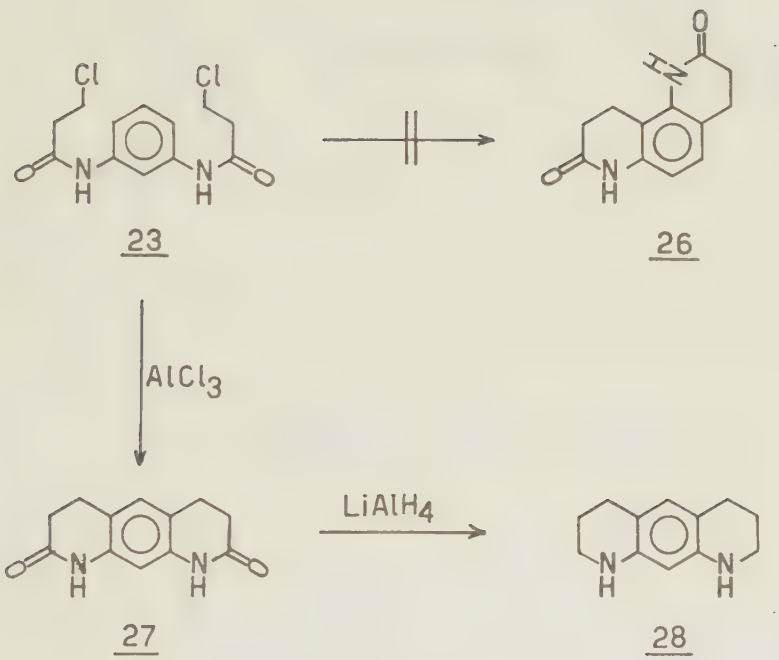


Abb. 14: NMR-Spektrum von 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-1,8-Anthrazolin (28)

Das NMR-Spektrum zeigt, wie in Abb. 14 ersichtlich, neben dem NH-Signal bei 6,50 überraschenderweise 2 Singuletts im Aromatenbereich (4,42 und 3,54) und nicht etwa die erwartete ortho-Kopplung.

Da außerdem die Methylengruppen nur drei Signale hervorrufen, lag die Vermutung nahe, daß nicht die erwartete angulare sondern eine lineare Struktur vorlag.

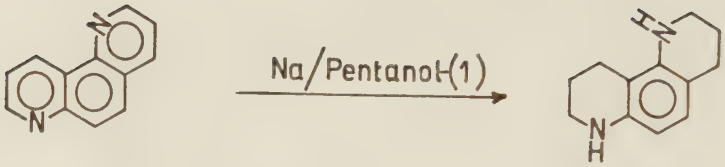
Tatsächlich erwies sich die erhaltene Verbindung mit dem von Ruggli et al. [19,20] auch auf anderem Wege dargestellten 1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydro-1,8-Anthrazolin (28) identisch.



23 26

27 28

Um nun zu dem erforderlichen (20) zu gelangen, reduzierten wir das nach Smith [23] durch Skraup-Reaktion mit m-Phenylendiamin in erhaltene 1,7-Phenanthrolin mit Natrium in n-Amylalkohol zum 1,2,3,4,7,8,9,10-Octahydro-1,7-Phenanthrolin (28).



29 30

Im Gegensatz zu (28) treten im IR-Spektrum von (30) zwei NH-Schwingungen bei 3400/cm und 3335/cm auf.

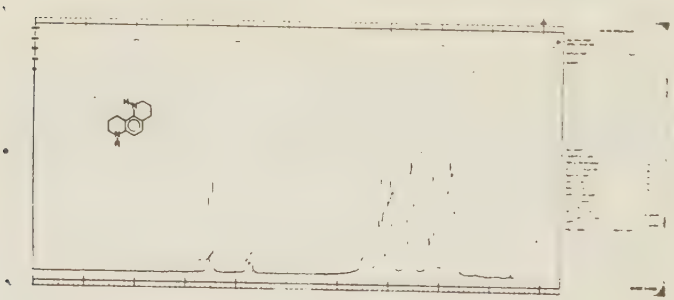
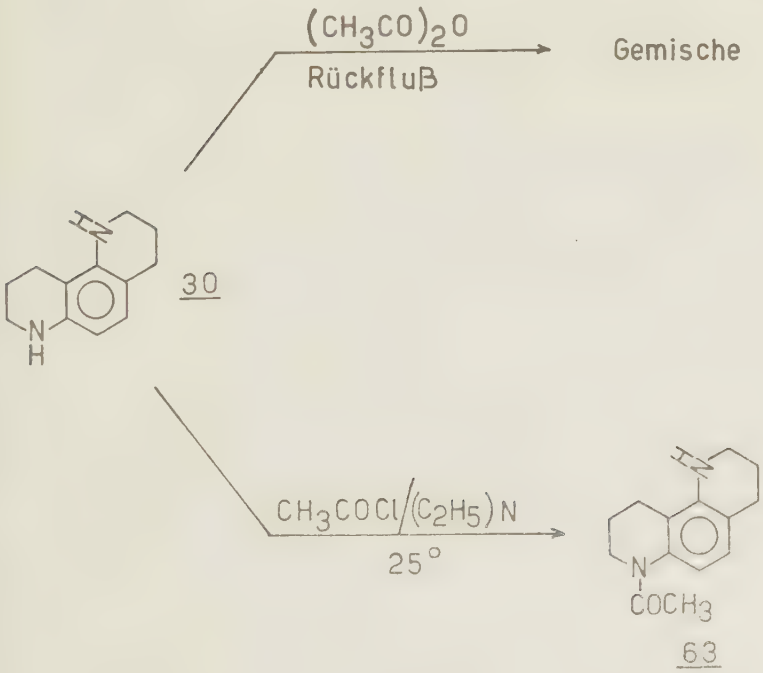


Abb. 15: NMR-Spektrum von 1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (30)

Auch das NMR-Spektrum beweist die angulare Anordnung der Ringe in (30). So werden bei τ 4,24 und 5,40 zwei Dupletts mit der typischen ortho-Kopplungskonstante von 8 Hz gefunden. Diese Signale müssen je nach den beiden benachbarten Protonen des zentralen aromatischen Ringes zugeordnet werden.

Charakteristisch für die angulare Struktur ist auch das Auftreten unterschiedlicher Signale für die Methylenprotonen der 2- und 8-Stellung, sowie der 4- und 10-Stellung.

Bei Versuchen, (30) durch kurzzeitiges Kochen mit Acetanhydrid in das 1,7-Diacetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (22) zu überführen, wurden komplexe Gemische erhalten, die sich mit den üblichen Methoden nicht auftrennen ließen.



Setzte man unter milderen Reaktionsbedingungen mit Acetylchlorid in trockenem Chloroform in Gegenwart von Triäthylamin um, so erhielt man in 66 % Ausbeute eine Substanz, bei der es sich ihrem basischen Charakter zufolge um die Mono-Acetyl-Verbindung (63) handeln mußte.

Im IR-Spektrum trat deshalb auch neben einer NH-Bande bei 3300/cm eine Carbonylschwingung bei 1637/cm auf.

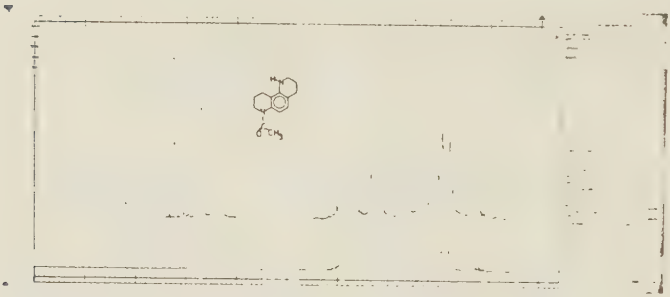


Abb. 16: NMR-Spektrum von 7-Acetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (63)

Das NMR-Spektrum von (63) unterscheidet sich abgesehen von geringfügigen Signalverschiebungen von dem Spektrum des freien Amins (30) nur durch das Auftreten eines Singuletts bei τ 7,84 , dem drei Protonen der Acetyl-Methylgruppe zuzuordnen sind, und der Intensitätsverminderung des NH-Signals um die Hälfte.

Da wegen der sterischen Hinderung die NH-Gruppe in Position 1 wesentlich schwerer acyliert wird, ordnen wir die Acetylgruppe der relativ wenig gehinderten 7-Position zu. Es handelt sich damit also bei ([illegible]) um 7-Acetyl-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin.

Durch die relativ starke sterische Hinderung wird auch verständlich, daß die Umsetzung von (30) in siedendem Acetanhydrid auf Schwierigkeiten stößt.

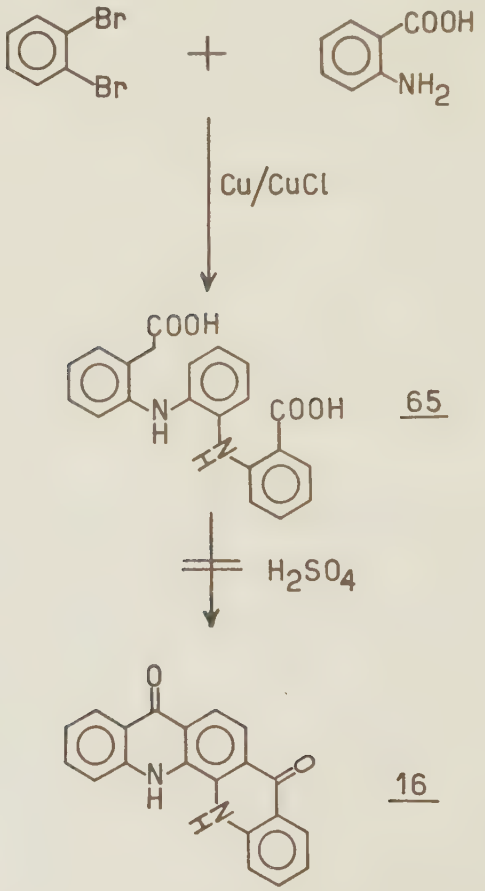
Bei Acylierungsversuchen von (62) wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet. Entweder wurde das Ausgangsmaterial vollständig zurückgewonnen, oder es ergaben sich überaus komplexe Gemische, wenn drastischere Reaktionsbedingungen gewählt wurden.
Auch ein Mono-acylierungsprodukt konnte in keinem Fall erhalten werden.

Das beschriebene Verhalten von ([illegible]) und ([illegible]) bei Acylierungsversuchen legt den Schluß nahe, daß die auftretenden Schwierigkeiten bei der Umsetzung im wesentlichen auf sterische Effekte zurückzuführen sind.

D[illegible] ([illegible]) [illegible] ([illegible]) [illegible] [illegible], wurde auf die Synthese von (1[illegible]), (1[illegible]), (17) und ([illegible]) v[illegible].

7) Versuche zur Synthese der angular angeordneten Chinacridon-Farbstoffe (10), (13) und (16)

Von den drei angularen Chinacridonen war das [2:3,8:9]Dibenzo-1,10-Phenanthrolin-4,7-Diol (16) bisher noch nicht bekannt und mußte neu synthetisiert werden. Es sollte dabei nach der von F.Ullmann und R.Maag [36] sowie von G.M.Badger und R.Pettit [37] für (10) angegebenen Methode verfahren werden.

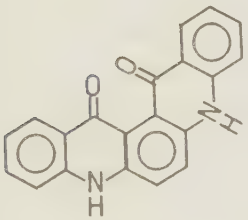


Dazu wurde 1,2-Dibrombenzol in iso-Amylalkohol als Lösungsmittel mit Anthranilsäure in Gegenwart von Kupfer und Kupfer(I)Chlorid in 74 %iger Ausbeute zu N,N'-Di-(2-Carboxyphenyl)-1,2-Diaminobenzol (15) umgesetzt.

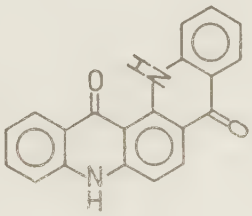
Zur Zyklisierung wurde 15-60 Minuten bei 100 °C in konzentrierter Schwefelsäure gerührt. In allen Fällen wurden orangefarbene, uneinheitliche Produkte erhalten, deren Elementaranalysen trotz verschiedenster Reinigungsmethoden starke Abweichungen, mitunter bis zu 10 %, von den berechneten Werten aufwiesen.

Das Mißlingen des Zyklisierungsschritts macht deutlich, daß konz.Schwefelsäure als Reaktionsmedium wahrscheinlich wenig geeignet ist.

Als daraufhin die Synthesen für (10) [36,37] und (13), das ebenfalls nach dieser Methode von G.Leandri und C.Angelini [44] synthetisiert worden war, zur Prüfung nachvollzogen werden sollten, stellte sich heraus, daß auch dabei die Zyklisierungsreaktion mit Schwefelsäure versagte.



10



13

Trotz einer Vielzahl von Versuchen ließen sich die von den angegebenen Autoren erzielten Ergebnisse nicht reproduzieren.

Es scheint nach diesen Erfahrungen zweckmäßig, zunächst die Aminogruppen durch Acylierung zu schützen und dann die Zyklisierung unter den Bedingungen der Friedel-Crafts-Acylierung durchzuführen.
Diese Untersuchungen wurden zunächst zurückgestellt und sollen späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

III. Theoretischer Teil

1) IR- und UV/S-Spektren der trans-Abbaureihe

Neben der Synthese der in der Einleitung aufgeführten Chromophorsysteme war es das Hauptziel der vorliegenden Arbeit, deren spektroskopische Eigenschaften zu untersuchen. Ferner sollte durch Vergleich mit den Spektren der Indigo-Farbstoffe geprüft werden, ob die Chinacridon-Verbindungen ein den Indigoiden analoges Stammchromophorsystem enthalten.

Eine wichtige Voraussetzung für solche Untersuchungen ist die Kenntnis des räumlichen Aufbaues eines Chromophors. Um eine optimale Überlappung der π-Orbitale zu gewährleisten, muß das Mesomerie-System eines Chromophors so weit wie möglich koplanar angeordnet sein. Nur in einem so gearteten System können Elektronen schon durch kleine Energiebeträge von etwa der Größenordnung des sichtbaren Lichts angeregt werden.

Einer älteren Röntgenstrukturanalyse [45] zufolge sollte das trans-Chinacridon (6) längs der HN···C=O-Achse um 40° nach oben und unten abgewinkelt sein, wodurch das Molekül eine Art Besselform besäße. Demgegenüber konnten Ohnasa und Süsse [46] am N,N'-Dimethyl-trans-Chinacridon zeigen, daß das Molekül bis auf äußerst geringe Abweichungen vollständig planar angeordnet ist.

Nach den Kristallstrukturanalysen des Indigo [47,48] war dies auch die eigentlich zu erwartende Struktur.

Ebenso besitzen auch die Indigo-Stammchromophorsysteme einen koplanaren Aufbau [49] des Mesomerie-Systems.

Nach dem bisher gesagten kann mit Sicherheit angenommen werden, daß auch die Pyrrolindigo-Analogen (7) und (20) koplanar gebaut sind.

Die Verbindungen (8) und (21) dürften dagegen aufgrund der beiden aliphatischen Methylengruppen zwischen Donator und Akzeptor verdrillt und flexibel sein. Dies zeigt bereits das Dreiding-Modell.

Ähnlich wie bei Cyclohexenon-3 dürfte die Verdrillung allerdings nur geringfügig sein, so daß man den Chromophor noch als praktisch planar ansehen kann.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich, daß das Lichtabsorptionsverhalten der Chinacridon-Chromophore im wesentlichen auf die Mesomerieverhältnisse und die spezifische Verknüpfung ihrer Donator- und Akzeptorgruppen zurückzuführen ist.

Abb. 17: UV/S-Spektrum von trans-Chinacridon (6)

Das UV/S-Spektrum von (6) in DMSO zeigt ein langwelligstes Absorptionsmaximum bei 523 nm. Auffallend ist die Schwingungsstruktur der einzelnen Banden - ein Hinweis darauf, daß ein starres Mesomerie-System vorliegt.

Das langwelligste Absorptionsmaximum von (7) liegt zwar nur bei 412 nm, aber das Spektrum zeigt nicht nur ähnlich scharfe Banden wie (6), sondern bis auf die hypsochrome Verschiebung im wesentlichen den gleichen Verlauf.

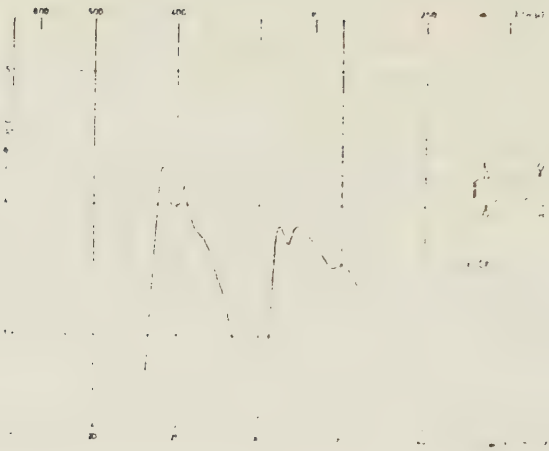


Abb. 18: UV/S-Spektrum von 4,9-Dioxo-1,4,6,9-Tetrahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (7)

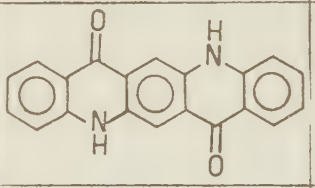
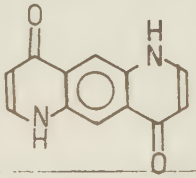
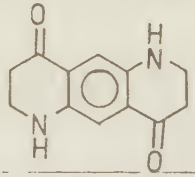
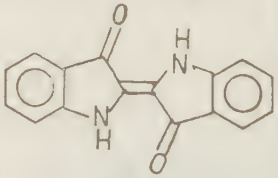
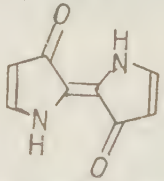
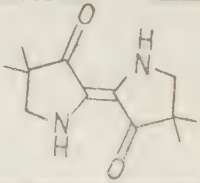
Demgegenüber besitzt (8) mit 528 nm (in DMSO) zwar die langwelligste Absorption, aber ein Spektrum mit zwei sehr breiten, unstrukturierten Banden. Selbst in Benzol-Lösung ist hier keine Feinstruktur der Absorptionsmaxima zu erkennen.

Wir führen diese Beobachtung darauf zurück, daß nach Ausweis der Dreiding-Modelle in (8) eine Verdrillung der Außenringe besteht, wobei sich durch "Umklappen" der aliphatischen Brücke verschiedene Konformere einstellen können. Nach allgemeiner Erfahrung [56] weisen solche flexiblen Verbindungen breite, unscharfe Banden auf.

Abb. 19: UV/S-Spektrum von 4,9-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[2,3-g]chinolin (8)

Zum Vergleich sind in Tab. 1 die langwelligsten Absorptionsmaxima der trans-Abbaureihe und die der Indigo-Abbaureihe mit ihren zugehörigen IR-Daten aufgeführt.

Tab. 1: IR- und UV/S-Daten der trans-Chinacridon-Abbaureihe und der Indigo-Abbaureihe

		UV/S	$\nu_{C=O}$ d)	ν_{NH} d)
6		523 a)	1624	3362
7		412 a)	1605	3390 + 3210
8		528 a)	1656	3354
2		1) 610 b)	1626	3268
5		52) 529 c)	1630	3250
3		4) 481 b)	1665	3327

a) DMSO b) Äthanol c) Tetrachloräthylen d) KBr

Auffallend ist die Parallelität der IR-Daten von jeweils (6) und (2) und (8) und (3).
Die niedrige NH-Frequenz von (6) (3362/cm) und die ungewöhnlich langwellige Carbonylbande bei 1624/cm deuten darauf hin, daß trans-Chinacridon genau wie Indigo im Kristall starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet.

Aus der Erhöhung der Carbonylfrequenz von (8) auf 1666/cm und der Lage und der außergewöhnlich scharfen Form der NH-Bande ergibt sich, daß bei (8) im Kristall ähnlich wie beim Indigo-Grundchromophor (3) keine oder aber nur schwache intermolekulare Wasserstoffbrücken vorliegen.

Danach ist es umso überraschender, daß (7) nicht nur zwei NH-Schwingungen bei 3390/cm und 3210/cm besitzt, sondern auch eine anomal niedrige Carbonylfrequenz von 1605/cm.

Während in der Indigo-Reihe die Carbonylfrequenz für 2→5→3 stetig ansteigt und gleichzeitig die langwelligste Lichtabsorptionsbande stetig hypsochrom verschoben wird, tritt in der trans-Chinacridon-Reihe 6→7→8 ein unregelmäßiger Gang auf.

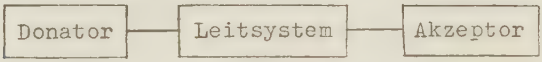
So wird beim Übergang von (6) zu (7) trotz einer starken hypsochromen Verschiebung der Lichtabsorption um 111 nm eine langwellige Verschiebung der Carbonylfrequenz um 19/cm beobachtet.

Verkleinert man das Mesomeriesystem noch weiter wie in (8), so wird gegenüber (6) trotz deutlicher kurz-

welliger Verschiebung der Carbonylfrequenz um 42/cm im UV/S-Spektrum eine geringe Bathochromie von 5 nm beobachtet.

Diese Effekte deuten darauf hin, daß für den Gang innerhalb der trans-Chinacridon-Reihe nicht nur die Verkleinerung des Mesomerie-Systems verantwortlich sein kann.

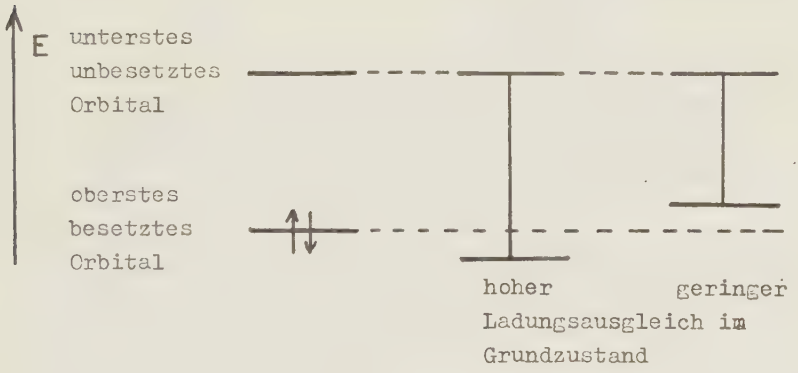
Die Erklärung kann sich auf Vorstellungen stützen, die Heilbronner und Grinter [12] entwickelt haben; danach sind Farbstoffe schematisch so aufgebaut, daß ihre Donator- und ihre Akzeptorgruppen über ein mesomeres Leitsystem, etwa durch einen Aromaten, verknüpft werden.



Da beim Übergang vom Grundzustand zu angeregten Zuständen ein gewisser Ladungsausgleich zwischen Donatoren und Akzeptoren über das jeweilige Leitsystem hin erfolgt, hängen die spektroskopischen Eigenschaften von Farbstoffen - insbesondere die Lage ihres langwelligsten Absorptionsmaximums - auch von der Art des Leitsystems ab.

Ein wesentliches Kriterium dafür ist die Polarisierbarkeit des Leitsystems. Ferner ist von Interesse, wie groß der Ladungsausgleich im Grundzustand und wie groß er im angeregten Zustand ist.

Da die langwelligste Lichtabsorptionsbande der Energie zwischen dem obersten besetzten und dem untersten unbesetzten Orbital entspricht, muß jeder Ladungsausgleich im Grundzustand zu dessen Stabilisierung führen. Die dadurch verursachte Erhöhung der Anregungsenergie äußert sich in einer dementsprechend kurzwelligeren Lichtabsorption.
Umgekehrt führt ein besonders geringer Ladungsausgleich im Grundzustand zu einer Destabilisierung, die eine Verringerung der Anregungsenergie und damit eine langwelligere Absorption zur Folge hat.



Das vorstehende Energiediagramm zeigt dies schematisch unter der Voraussetzung, daß in beiden Fällen die untersten unbesetzten Orbitale das gleiche Energieniveau besitzen.

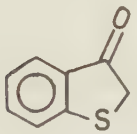
Ganz analog zum Grundzustand kann ein mesomerer Ladungsausgleich natürlich auch den angeregten Zustand stabilisieren.
Es kommt nun darauf an, ob solch ein mesomerer Ladungsausgleich schon im Grundzustand sehr weitgehend ist oder ob dies in stärkerem Maße für den angeregten Zustand gilt. Hiervon hängt es ab, ob und wie weit die beiden Zustände einander näherrücken oder ob sie gegenüber dem ungestörten System auseinanderrücken. Was im Einzelfall zu beobachten ist, hängt weitgehend von der Natur des jeweiligen Leitsystems ab.

Als Indiz für das Geschehen im Grundzustand kann die Carbonylfrequenz dienen, wenn ihre Lage im Farbstoff mit derjenigen z.B. eines aliphatischen Ketons oder auch des Acetophenons als Normwert verglichen wird.

Wie nun aus den Carbonylfrequenzen ersichtlich, ist die konjugative Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor bei (7) am größten und bei (8) am kleinsten.
Dies führt zu der Schlußfolgerung, daß die Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppen und Heteroatomen über die periphere Doppelbindung wesentlich stärker ist als über das aromatische System; d.h., die Doppelbindung ist ein besseres Leitsystem für die Donator-Akzeptor-Konjugation als der Benzolring

Offensichtlich ist der Benzolring viel weniger leicht polarisierbar als die Doppelbindung, da er die Tendenz besitzt, seinen aromatischen Charakter zu bewahren.

Gestützt wird diese Deutung auch durch den Gang der Carbonylfrequenzen bei 3-Oxo-2,3-dihydro-benzothiophen [50] (70) und bei 3-Oxo-2,3-dihydro-thiophen [51] (71) (1750/cm für 70, 1665/cm für 71).



70

71

Die starke periphere Konjugation in (7) bewirkt somit eine Art "Kurzschluß" und damit schon im Grundzustand einen nicht unerheblichen Ladungsausgleich zwischen Donator- und Akzeptorgruppen.
Als Folge davon wird wie erwartet beim Übergang von (6) zu (7) eine deutliche hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums von 111 nm beobachtet.

Danach wird nun auch leicht verständlich, daß innerhalb der trans-Chinacridon-Abbaureihe trotz einer Verkleinerung des mesomeren Systems von 26 auf 14 π-Elektronen die Substanz (8) am langwelligsten absorbiert.
Da bei diesem Chromophor die äußere Konjugation durch aliphatische Stützgruppen völlig unterbunden ist, kann der Mesomerie-Fluß hier nur über das aromatische Zentralsystem erfolgen.

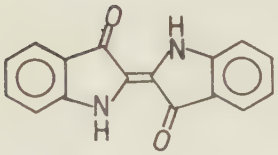
Da (8) innerhalb dieser Reihe die kurzwelligste Carbonylfrequenz und trotzdem die langwelligste Lichtabsorption aufweist, ergibt sich aus der um 42/cm kleineren Carbonylfrequenz von (6), daß für die Verschiebung die zusätzlich auftretende periphere Wechselwirkung über die äußeren Benzolringe verantwortlich ist.

Auch bei (6) tritt dadurch genau wie in (7) eine Schwächung der zentralen Konjugation auf. Da die Störung aber weniger stark als bei (7) ist und da durch Vergrößerung des gesamten π-Systems eine gewisse Kompensation erfolgt, wird hier nur eine geringfügige Hypsochromie von 5 nm gegenüber (8) gemessen.

Der Vergleich des langwelligsten Absorptionsmaximums von (8) (494 nm in Benzol) und von (3) (483 nm in Benzol) ergibt, daß (8) geringfügig langwelliger absorbiert. Wir führen dies auf das um 4 π-Elektronen größere Mesomeriesystem von (8) zurück.

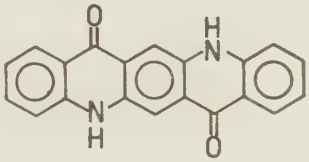
Es kommt somit einerseits auf die "Mesomerie-Leitfähigkeit" der im Molekül vorhandenen Leitsysteme, andererseits auch auf die Ausdehnung, d.h. die Anzahl sämtlicher π-Orbitale des mesomeren Systems an.

Wenn man nach diesen Betrachtungen noch einmal die Abbaureihen von trans-Chinacridon und Indigo unter Berücksichtigung des inneren und des äußeren Mesomerie-Leitsystems gegenüberstellt, wird der anfänglich verwirrende Gang innerhalb der trans-Chinacridon-Reihe leicht verständlich.



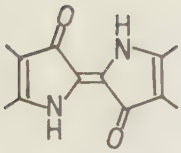
610 nm

2



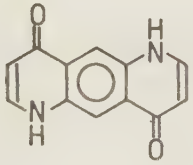
523 nm

6



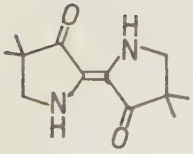
529

5



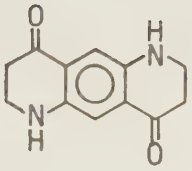
412

7



481

3



528

8

Nach dem oben gesagten ist die olefinische Doppelbindung ein besseres Mesomerie-Leitsystem als der Benzolring. Sind Donator und Akzeptor gleichzeitig über eine Doppelbindung und einen aromatischen Ring verknüpft, so erfolgt der Mesomerie-Fluß bevorzugt über die Doppelbindung.
Vergleichbar sind demnach nur die Chinacridon- und Indigo-Systeme, die auch einen vergleichbaren Aufbau besitzen.

Beim Indigo selbst sind die Donatoren und Akzeptoren zentral über ein besseres und peripher über ein schlechteres Leitsystem verknüpft.
Da hier der größte Teil des Mesomerie-Flusses über das Zentrum läuft und aufgrund des weitläufigen π-Systems, absorbiert er am langwelligsten innerhalb der Reihe.

Der Pyrrol-Indigo (5) und trans-Chinacridon (6) sind gleichartig verknüpft, da in beiden Fällen das innere und das äußere Leitsystem von gleicher Art sind, so daß eine erheblich stärkere Konkurenz zwischen peripherer und zentraler Konjugation zu erwarten ist.

Obwohl das π-System von (5) um 12 π-Elektronen größer als das von (3) ist, kann dadurch die Konjugations-Schwächung durch die Benzolringe nur teilweise kompensiert werden. So ist es verständlich, daß (5) noch geringfügig langwelliger als (6) absorbiert.

Während (8) und (3) sich voll entsprechen, da bei ihnen keine periphere Konjugation auftreten kann, hat (7) kein Pendant innerhalb der Indigo-Reihe.
Da (7) als einzige von den sechs zu vergleichenden Verbindungen der Indigo- und trans-Chinacridon-Reihe außen ein besseres Leitsystem als innen aufweist und deshalb auch am kurzwelligsten absorbiert, wird deutlich daß diese Verbindung innerhalb der trans-Chinacridon-Reihe eine Sonderstellung einnimmt.
Die beträchtliche hypsochrome Verschiebung von 116 nm gegenüber (8) unterstreicht diese Ansicht.

2) IR- und UV/S-Spektren der cis-Abbaureihe

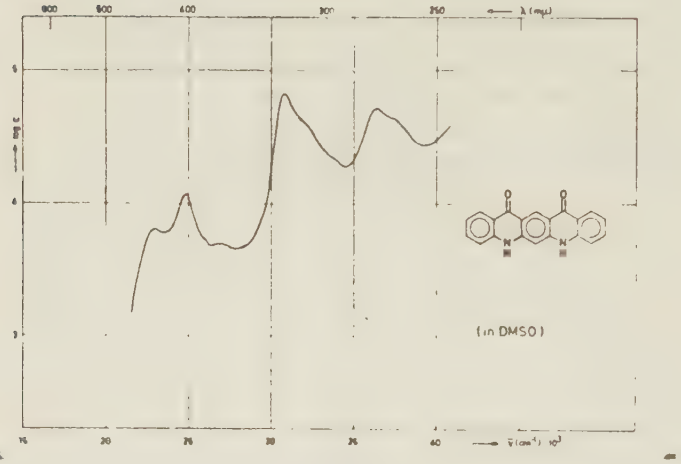


Abb. 20: UV/S-Spektrum von cis-Chinacridon (19)

Das UV/S-Spektrum des cis-Chinacridons (19) zeigt mit 436 nm ein langwelligstes Absorptionsmaximum, das um 87 nm gegenüber dem des trans-Chinacridons verschoben ist.

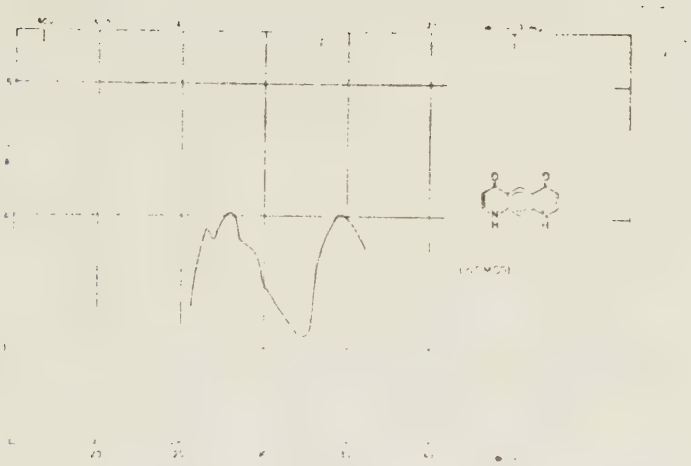


Abb. 21: UV/S-Spektrum von 4,6-Dioxo-1,4,6,9-Tetrahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (20)

Genau wie in der trans-Abbaureihe besitzt (20) in der cis-Abbaureihe ein Spektrum, das abgesehen von einer hypsochromen Verschiebung von 436 auf 377 nm einen im wesentlichen gleichen Verlauf wie das Spektrum von (19) aufweist.

Das letzte Glied der cis-Reihe zeigt mit 302 nm ganz analog ein deutlich von den beiden ersten verschiedenes UV/S-Spektrum.

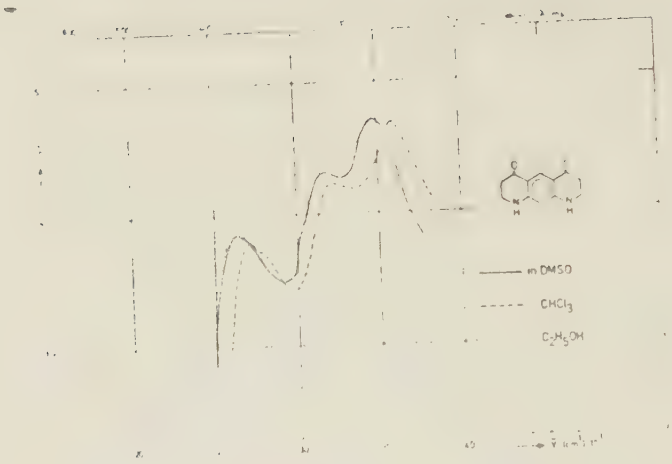
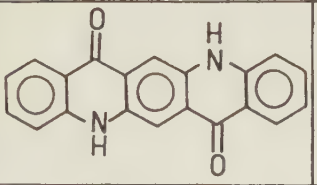
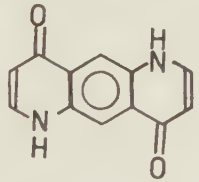
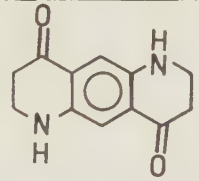
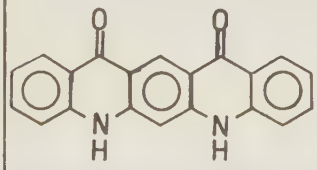
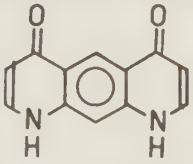
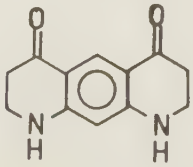


Abb. 22: UV/S-Spektrum von 4,6-Dioxo-1,2,3,4,5,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]chinolin (21)

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die langwelligsten Lichtabsorptionen und die EK-Daten der trans- und cis-Reihe gegenübergestellt.

Tab. 2: IR- und UV/S-Daten der trans-Chinacridon- und der cis-Chinacridon-Abbaureihen

		UV/S a)	$\nu_{C=O}$ b)	ν_{NH} b)
6		523	1624	3262
7		412	1605	3390 + 3210
8		528	1666	3354
19		436	1648 + 1623	3267
20		377	1657 + 1610	3375 + 3267
21		382	1654 + 1635	3315

a) in D 30 b) KBr

Wesentliches Merkmal der cis-Reihe ist das Auftreten von zwei Carbonylbanden im IR-Spektrum, während innerhalb der trans-Reihe nur eine - die antisymmetrische - Carbonylfrequenz beobachtet wird, da die symmetrische durch das Alternativverbot verboten ist.

Eine Zuordnung der in der cis-Reihe beobachteten Banden zu den jeweiligen antisymmetrischen und symmetrischen Carbonylschwingungen ist mit den zur Verfügung stehenden Meßwerten nicht möglich.

Erst die Analyse der Raman-Spektren der trans-Verbindungen würde Auskunft über die Lage der IR-inaktiven symmetrischen Carbonylschwingungen geben und damit klären, ob es sich bei den höheren Frequenzen in der cis-Reihe um ν_{as} oder ν_s handelt.

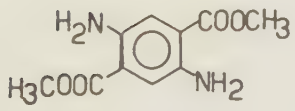
Zusätzlich erschwert wird die Aussage über die Mesomerie im Grundzustand durch die an sich mögliche, aber hier wohl nur schwache Schwingungskopplung zwischen den räumlich doch sehr weit voneinander entfernten Carbonylgruppen.

Insgesamt läßt sich trotzdem feststellen, daß die tieferen Frequenzen der cis-Reihe einen ähnlichen Gang wie in der trans-Reihe besitzen und daß sie durchweg langwelliger als die der trans-Reihe gefunden werden. Diese langwellige Verschiebung deutet auf einen stärkeren Ladungsausgleich im Grundzu[illegible].

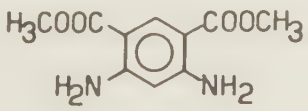
Bei den höheren Carbonylfrequenzen wird dagegen ein ganz anderer Gang beobachtet, der aber eine gewisse Korrespondenz zu dem Verlauf der langwelligsten Lichtabsorptionsmaxima erkennen läßt.

Die Betrachtung der Molekülstrukturen zeigt, daß innerhalb der cis-Reihe jeder Donator über den Ring mit je einem Akzeptor in o- und in p-Stellung verknüpft ist. Im Gegensatz zur trans-Reihe, bei der eine ortho- und eine meta-Wechselwirkung besteht, ist dadurch außer mit dem orthoständigen auch eine Konjugation mit dem paraständigen Akzeptor möglich. Diese zusätzliche Konjugation führt schon im Grundzustand zu einem nennenswerten Ladungsausgleich.

Die Verringerung der Ladungsdichte an den Donatoren läßt sich experimentell in ihrem chemischen Reaktionsverhalten beobachten.
Während die Aminogruppen von 2,5-Diamino-terephthalsäure-dimethylester (32) sehr leicht mit Elektrophilen wie Acrylestern, Acrylnitril, β-Propiolacton und Propiolsäureestern reagieren, werden mit 4,6-Diaminoisophthalsäure-dimethylester (33) nicht einmal Spuren der erwarteten Reaktionsprodukte erhalten.



32



33

Ebenso deutlich läßt sich der Einfluß der Ladungsdichte-Änderung an den UV/S-Spektren erkennen. So tritt beim Übergang vom trans-System (8) zum cis-System (21) eine hypsochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande von 146 nm auf.

Nach dem bisher gesagten ist diese doch ziemlich beträchtliche Hypsochromie im wesentlichen auf die zusätzliche Para-Mesomerie zurückzuführen. Die zusätzliche Konjugation führt, wie später noch an PPP-Rechnungen erläutert wird, schon im Grundzustand zu einer Abnahme der Ladungsdichte an den Donatoren und einer Zunahme an den Akzeptoren, wodurch der Anteil polarer, mesomerer Grenzstrukturen am Grundzustand zunimmt.

Die größere Beteiligung polarer Grenzstrukturen am Grundzustand führt aber zu einer Stabilisierung des Grundzustands und damit durch Erhöhung der Anregungsenergie zu einer kurzwelligen Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums.

Beim Übergang vom trans-Chinacridon (6) zum cis-Chinacridon (19) wird eine Hypsochromie von 87 nm, beim Übergang von (7) zu (20) eine kurzwellige Verschiebung von nur 35 nm beobachtet.

Auch hier läßt sich genau wie in der trans-Reihe feststellen, daß die periphere Konjugation die Mesomerie über das zentrale System schwächt und damit die Eigenschaften des Chromophorsystems verändert.

Eine typische Eigenschaft des Chromophors (21) ist gerade die gegenüber (8) relativ kurzwellige Lichtabsorption. Durch den peripheren "Nebenschluß" bei (19) wird die für die Kurzwelligkeit verantwortliche Para-Mesomerie geschwächt, so daß das Ausmaß der hypsochromen Verschiebung geringer wird.

Da durch Vergrößerung des gesamten π-Elektronen-Systems eine zusätzliche Bathochromie zu erwarten ist, wird leicht verständlich, daß (19) innerhalb der cis-Reihe am langwelligsten absorbiert.

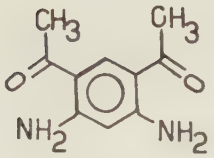
Bei (20) ist die Störung des zentralen Mesomerie-Flusses aufgrund des besseren Außen-Leitsystems analog zu (7) so stark, daß die typische Eigenschaft des Chromophors (21) ("relative Kurzwelligkeit") fast völlig aufgehoben ist. Dies erklärt, daß (20) im Gegensatz zu den Befunden in der trans-Reihe innerhalb der cis-Reihe nur unwesentlich kürzerwelliger als (21) absorbiert.

Die geringe Hypsochromie von 35 nm gegenüber (7) macht abermals deutlich, daß die Chromophore mit peripheren Doppelbindungen nur sehr begrenzt als Glieder der Chinacridon-Abbaureihen aufzufassen sind, da nur sie außen ein besseres Mesomerie-Leitsystem als innen besitzen.

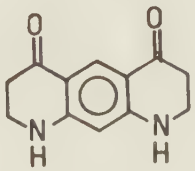
Allgemein läßt sich danach feststellen, daß auch bei den Chinacridonen die cis-Isomeren kurzwelliger als die trans-Chromophore absorbieren.

Während jedoch bei verschiedenen Indigo-Farbstoffen und deren Grundchromophor-Systemen hypsochrome Verschiebungen beim Übergang vom trans- zum cis-System in der Größenordnung von 52 - 69 nm gemessen werden, sind die bei den Chinacridonen und deren Abbausubstanzen festgestellten kurzwelligen Verschiebungen mit 87 bzw. 146 nm etwa doppelt so groß.

3) Konformationsabhängigkeit der Lichtabsorption



72



21

Mit dem 4,6-Diamino-1,3-Diacetylbenzol [53] (72) stand eine Verbindung mit dem gleichen Chromophorsystem wie (21) zur Verfügung. Im Gegensatz zu (21) sind hier jedoch die Donator- und Akzeptorgruppen nicht sterisch fixiert.

Abb. 23: UV/S-Spektrum von 4,6-Diamino-1,3-Diacetylbenzol (72)

Die hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums um 30 nm auf 352 nm gegenüber (21) dürfte auf die hier vorliegende cis-s-cis-Konformation der Carbonylgruppen zurückgehen.

Demnach dürfte wie bei den Indigoiden auch das Lichtabsorptionsverhalten der Chinacridon-Chromophore konformationsabhängig sein.

Diese Ergebnisse bestätigen damit der Richtigkeit der in der Einleitung beschriebenen Überlegungen, wonach eine Fixierung der Donator- und Akzeptorgruppen unbedingt erforderlich ist, um sowohl die stets gleiche Konformation als auch die Koplanarität des gesamten Systems zu gewährleisten.

4) Vergleich mit PPP-Rechnungen

Um nun die Allgemeingültigkeit der zuvor gemachten Feststellungen zu überprüfen schien es sinnvoll, die experimentellen Befunde mit den Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen nach der PPP-Methode [54,55] zu vergleichen.

In Tabelle 3 erfolgt eine Gegenüberstellung der theoretischen und experimentellen Daten.

Tab. 3: Experimentelle und theoretische Daten der trans- und cis-Azobenzole

	6	7	8	19	20	21	
λ_{max} (nm)	323	412	328	406	377	382	exp. DMSO
	388	338	402	317	312	311	theor. PPP
$\nu_{C=O}$	1624	1605	1666	1648 + 1623	1657 + 1610	1654 + 1636	exp. KBr
Bind.-Ordnung p (C=O)	0,757	0,750	0,844	0,780	0,791	0,838	theor. PPP

Es läßt sich zunächst feststellen, daß

1. keine quantitative Übereinstimmung zwischen den experimentell bestimmten und theoretischen Werten für die langwelligste Lichtabsorption besteht, und daß

2. keine lineare Proportionalität zwischen den experimentellen und theoretischen Daten vorliegt.

Für diese nur mehr qualitative Übereinstimmung könnten mehrere Ursachen verantwortlich sein.

Einerseits sind die genauen Geometrien der Verbingen nicht bekannt und daher in der Rechnung nur angenähert, andererseits sind die verwendeten Parameter wahrscheinlich nicht optimal gewählt.

Da die meisten der hier interessierenden Verbindungen sehr schwer löslich sind, wurden ihre UV/S-Spektren nur in Dimethylsulfoxid gemessen werden. Da es sich hierbei um ein stark polares Lösungsmittel handelt, müssen auch starke zwischenmolekulare Wechselwirkungen angenommen werden.

Die PPP-Rechnung gibt aber nur die Lichtabsorption eines isolierten, von äußeren Einflüssen freien Moleküls an.

Da mangels ausreichender Solvatochromie-Messungen

Trotz dieser Einschränkungen läßt sich doch eine gewisse Parallelität erkennen.

So gibt die Rechnung den Gang der Lichtabsorption innerhalb der trans-Reihe leidlich wieder; weiterhin läßt sich erkennen, daß innerhalb der cis-Reihe nur geringe Verschiebungen des langwelligsten Absorptionsmaximums auftreten, und daß die langwelligsten Banden von (20) etwa im gleichen Bereich liegen, während (19) am langwelligsten absorbiert.

Die experimentell bestimmten antisymmetrischen Carbonylfrequenzen der trans-Reihe ergeben ebenfalls eine leidliche Korrespondenz mit den rechnerisch ermittelten Bindungsordnungen der Carbonylgruppen.

Ferner geben die Rechnungen in erster Näherung den Verlauf und die Form der UV/S-Spektren richtig wieder.

Die experimentell beobachteten und zuvor diskutierten Phänomene lassen sich an Hand der aus PPP-Rechnungen gewonnenen Bindungsordnungen qualitativ erklären.
Es läßt sich feststellen, daß bei allen Chromophoren der 1. angeregte Zustand stärker polar ist als der Grundzustand. Als Folge davon sollten nach der Theorie alle Glieder der trans- und cis-Reihe ähnlich wie die Indigoide eine positive Solvatochromie aufweisen.

Da wegen der außergewöhnlichen Schwerlöslichkeit die UV/S-Spektren der Verbindungen (6,7,19 und 20) bisher nur in DMSO-Lösung aufgenommen werden konnten,

ließ sich dies Verhalten bisher - wie aus den Spektren ersichtlich - nur bei den Chromophoren (8) und (21) bestätigen.

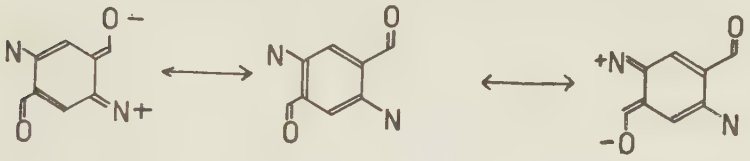
Weiterhin ist zu erkennen, daß das Ausmaß der Ladungsdichte-Änderung und der Änderung der Bindungsordnungen beim Übergang zum 1. angeregten Zustand bei den Grundchromophoren (8) und (21) innerhalb der Abbaureihen am größten und bei den Systemen (7) und (20), die periphere Doppelbindungen enthalten, am kleinsten ist.

Während die Änderung bei (8) gegenüber (6) etwa doppelt so groß ausfällt, sind sie bei (21) und (19) von etwa gleicher Größenordnung.

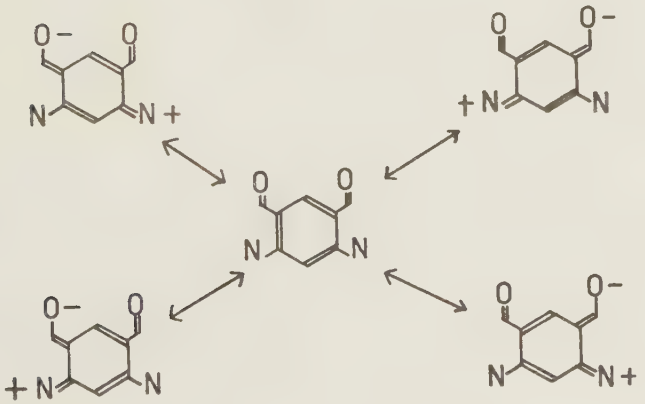
Da (19) ein erheblich ausgedehnteres π-Elektronen-System als (21) besitzt, erklärt sich somit, daß innerhalb der cis-Reihe (19) und innerhalb der trans-Reihe (8) am langwelligsten absorbiert.

Aus den π-Bindungsordnungen ist ferner ersichtlich, daß sowohl bei (7) als auch bei (20) die periphere Doppelbindung schon im Grundzustand für einen gewissen Ladungsausgleich und damit für eine Schwächung der Donator- und Akzeptoreigenschaften verantwortlich ist.

Weiterhin zeigt der Vergleich der Bindungsordnungen, daß der Anteil von polaren mesomeren Grenzstrukturen am Grundzustand in der cis-Reihe größer ist als in der trans-Reihe. Nach der Schreibweise der Mesomerie-Lehre lassen sich danach für die cis-Verbindungen eine größere Anzahl von Grenzstrukturen schreiben.



Während für den trans-Chromophor nur drei einfache mesomere Grenzstrukturen möglich sind, lassen sich für die cis-Form aufgrund der zusätzlichen Para-Mesomerie fünf einfache Grenzstrukturen zeichnen.



Der dadurch bedingte Ladungsausgleich im Grundzustand ist verantwortlich für die relativ kurzwellige Absorption der gesamten cis-Abbaureihe.

Diese Befunde stehen in voller Übereinstimmung mit der Regel von Calieri.[12] Danach weisen Systeme, für die sich keine chinoiden Grenzstrukturen schreiben lassen, eine längerwellige Absorption auf als jene, bei denen dies möglich ist.

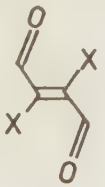
Nach diesen Betrachtungen ist offensichtlich, daß die bisherigen PPP-Rechnungen nur eine mäßige Korrespondenz zu den experimentellen Befunden aufweisen und daß sich damit die beobachteten Phänomene nur mehr qualitativ erklären lassen.
Neue Rechnungen sind daher erforderlich, um zu signifikanten Aussagen zu gelangen.

5) Ermittlung der Grundchromophorsysteme

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war, das spektroskopische Verhalten der Chinacridon-Chromophore zu untersuchen. Dabei sollte besonders die Frage geprüft werden, ob die Chinacridon-Farbstoffe analog zu den Indigoiden ein Grundchromophorsystem enthalten.

Bei der Ermittlung des Indigo-Stammchromophors hatte sich folgende Arbeitsweise bewährt:

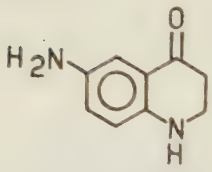
Durch sukzessive Verkleinerung des mesomeren Systems und Untersuchungen der "Abbausubstanzen" auf typische indigoide Eigenschaften - zunächst mittels quantenchemischer Rechnungen, dann durch Synthese und durch spektroskopische Untersuchungen - konnte die Gruppierung (1) als Grundchromophor der Indigo-Farbstoffe ermittelt werden.



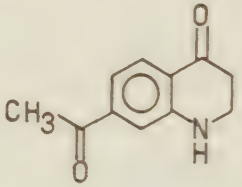
1

Während (1) noch die für die Indigoiden typische langwellige Lichtabsorption besitzt, führt jede Verkleinerung dieses Stammchromophors zu einem Verlust der Indigo-Eigenschaften und damit u.a. zu einer starken hypsochromen Verschiebung der Lichtabsorption.

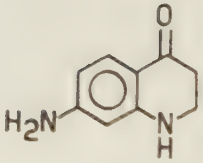
Um nun zu prüfen, ob und ggf. welche mesomeren Systeme als Grundchromophor der Chinacridon-Farbstoffe anzusehen sind, sollen nach analogen Verfahren die PPP-Daten der jeweils um einen Donator oder einen Akzeptor verkleinerten Mesomerie-Systeme (73, 74, 75, 76) mit den PPP-Daten der jeweiligen Chinacridon-Abbaureihen verglichen werden.



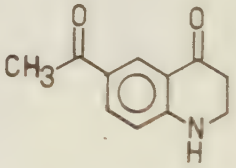
73



74

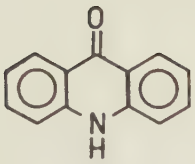


75

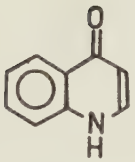


76

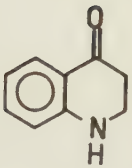
Zusätzlich sollen in die Betrachtungen die PPP-Daten und die experimentellen Ergebnisse der "Acridon-Abbaureihe" (77 - 78 - 79) mit einbezogen werden.



77



78



79

Diese Reihe ist analog zu den Chinacridon-Abbaureihen aufgebaut. Die Chromophore sind um jeweils einen Akzeptor und einen Donator so verkleinert, daß auch diese "halbierten" Systeme durch Ringfixierung die übliche s-trans-Konformation der Carbonylgruppen besitzen.

Tab. 4: Experimentelle und theoretische Lichtabsorptionsdaten der Chinacridon-Abbaureihen und ihrer Untereinheiten

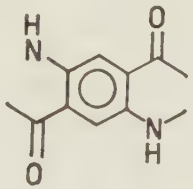
	6	7	8	19	20	21	
max (nm)	523	412	528	436	377	382	in DMSO
	368	338	402	317	312	311	PPP-Daten

	73	74	75	76	
	--	--	--	--	exp.
	358	343	307	303	PPP-Daten

	77	78	79	
	400	352	370	in Äthanol
	311	291	310	PPP-Daten

Der Vergleich der trans-Chromophore mit den entsprechenden Untereinheiten zeigt deutlich, daß bei weiterer Verkleinerung des mesomeren System von (8) eine relativ starke hypsochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums zu verzeichnen ist.

Das berechtigt zu der Auffassung, daß die Gruppierung (9) als Grundchromophor des trans-Chinacridons aufzufassen ist.



9

Gleichzeitig wird nochmals deutlich, daß (7) innerhalb der trans-Reihe eine Sonderstellung einnimmt, da es sich sowohl experimentellen Befunden als auch PPP-Daten zufolge wie eine Untereinheit des Stammchromophors (8) verhält.

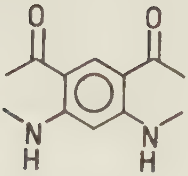
Innerhalb der cis-Aobaureihe ist die Entscheidung über das Stammchromophor-System weniger leicht zu treffen, da die Absorptionsdaten nur geringe Schwankungsbreiten aufweisen.

Auch hier ist (20) wegen der peripheren Doppelbindungen, wie schon erläutert, eine Sonderstellung zuzuordnen.
Bei den Chromophoren der cis-Reihe ist, wie oben schon eingehend diskutiert, im Gegensatz zur trans-Reihe eine zusätzliche Konjugation zwischen paraständigen Donatoren und Akzeptoren möglich.
Dadurch wird schon im Grundzustand ein gewisser Ladungsausgleich ermöglicht, so daß als Folge eine starke kurzwellige Verschiebung gegenüber der trans-Reihe eintritt.

Die durch Para-Mesomerie verursachte Auswirkung auf die langwelligste Lichtabsorption ist dabei fast so stark wie durch Verkleinerung des π-Systems um je einen Donator und Akzeptor wie in (72).

Danach wird auch leicht verständlich, daß die Mesomeriesysteme (75) und (76), bei denen entweder ein Donator oder ein Akzeptor fehlt, den IRP-Daten zufolge kurzwelliger absorbieren als (72).

Insgesamt müßte danach trotz geringer hypsochromer Verschiebungen bei weiterer Verkleinerung des Chromophors (21) beim cis-Chinacridon die Gruppierung (80) als Stammchromophor angesprochen werden.



80

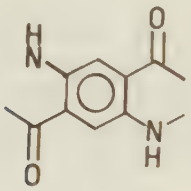
Eine endgültige Entscheidung darüber kann erst getroffen werden, wenn auch die angularen Chromophor-Systeme in die Untersuchung einbezogen werden können.

Die experimentellen und theoretischen Befunde sichern also folgende Erkenntnisse:

1. Bei den Chinacridonen sind die äußeren Benzolringe für das Auftreten der langwelligen Lichtabsorption nicht erforderlich.
2. Bei den Chromophoren mit peripheren Doppelbindungen führt der periphere Nebenschluß zu einer stärkeren Störung der Geometrie des Zentralsystems als in der Indigo-Reihe
3. Die Abtrennung jeder der einzelnen Donor- und Akzeptorgruppen vom Zentralsystem bewirkt

in der trans-Reihe einen deutlichen Verlust der langwelligen Absorption. Bei den cis-Verbindungen bleiben diese Operationen praktisch ohne Einfluß.

4. Als Grundchromophor des trans-Chinacridons ist die Gruppierung (9) anzusehen, solange sie koplanar fixiert in der hier angegebenen trans-s-trans-Konformation vorliegt.



9

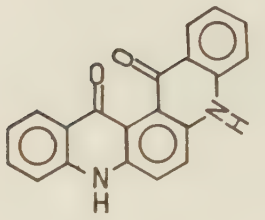
6) Erweiterung der Untersuchungen auf angulare Chromophorsysteme

In der Indigo-Reihe hatte die Untersuchung der sechs möglichen Verknüpfungsisomeren eine erhebliche Vertiefung der Einsicht in die Strukturabhängigkeit der Lichtabsorption gebracht. Entsprechendes war in der Chinacridon-Reihe von der Untersuchung ihrer angularen Anordnungsisomeren zu erhoffen.

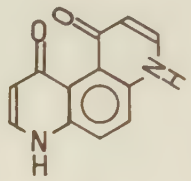
Es sollten dabei nur solche Systeme berücksichtigt werden, bei denen jeweils ein Donator und ein Akzeptor paarweise in einem Sechsring fixiert sind, um gleiche sterische und konformative Verhältnisse sowie die Koplanarität zu gewährleisten.

Tabelle 5 gibt die nach der PPP- Methode erhaltenen theoretischen Lichtabsorptionsdaten an.

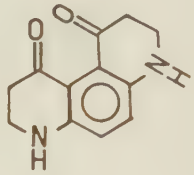
Tab. 5: Theoretische Lichtabsorptionsdaten von angular angeordneten Chinacridon-Farbstoffen



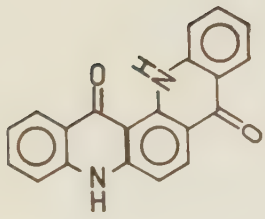
349 10



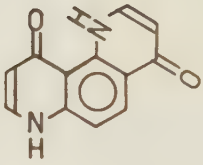
341 11



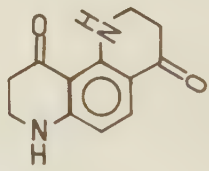
371 12



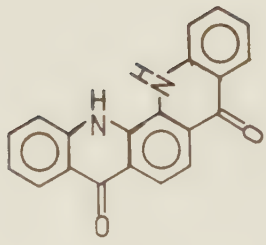
343 13

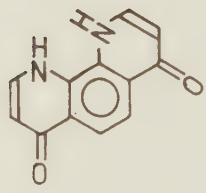


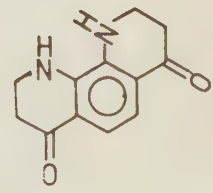
320 14



378 15







Allgemein läßt sich zunächst feststellen, daß nach der Rechnung

1. die Lichtabsorption der angularen Chinacridon-Isomeren erheblich kurzwelliger zu erwarten ist als die des linearen trans-Chinacridons und daß
2. die Unterschiede in der Lichtabsorption zwischen den verschiedenen Anordnungen von Donator- und Akzeptorgruppen relativ klein sind; ferner daß
3. die Variation innerhalb einer jeder der Abbaureihen ziemlich geringfügig ist.

Ähnlich wie in den linear angeordneten Chinacridon-Abbaureihen weisen auch bei den angularen Systemen die Chromophore mit peripheren Doppelbindungen die kurzwelligste Lichtabsorption auf; d.h., auch hier nehmen diese Systeme eine Sonderstellung ein.

Die Reihen (10-12) und (1[illegible]-1[illegible]) ähneln in ihrer Abstufung stark der trans-Chinacridon-Reihe ([illegible]-[illegible]). Bei beiden stehen genau wie in der trans-Chinacridon-Reihe die Donator- und Akzeptorgruppen in o- und m-Stellung zueinander, so daß auch hier nur eine Konjugation mit orthoständigen Gruppen möglich ist.

Demgegenüber zeigen die Reihe ([illegible]-[illegible]) und die cis-Chinacridon-Reihe eine relativ gute Übereinstimmung. In dieser Abbaureihe ist ein Akzeptor mit zwei Donatoren in o-Stellung und ein Akzeptor mit je einem Donator in o- und p-Stellung verbunden, so daß hier

analog zu (21) durch verstärkte Mesomerie eine Schwächung der Donator- und Akzeptor-Fähigkeit erfolgt.

Demgemäß sollte nach der Theorie (10) kurzwelliger als (12), (15) kurzwelliger als (18), dagegen aber (13) langwelliger als (15) absorbieren.

Nach diesen Ergebnissen sind die Systeme (12), (15) und (18) als Grundchromophore der entsprechend verknüpften Farbstoffe anzusehen.

Als einziger Vertreter dieser Abbaureihen konnte das im Verlauf der vorliegenden Arbeit neu synthetisierte (12) spektroskopisch untersucht werden.

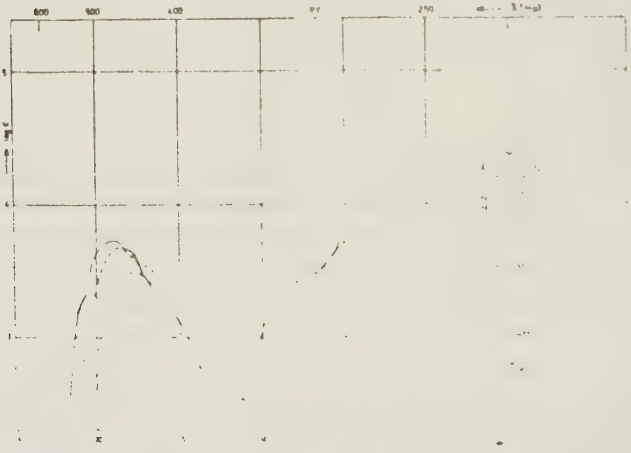


Abb. [illegible]

Das UV/s-Spektrum von (12) zeigt mit 475 nm (in DMSO) die erwartete für ein π-System dieser Größe ungewöhnlich langwellige Lichtabsorption. In guter Übereinstimmung mit den PPP-Daten läßt die starke positive Solvatochromie erkennen, daß auch hier der 1. angeregte Zustand stärker polar ist als der Grundzustand.

Entsprechend seiner spiegelsymmetrischen Anordnung zeigt (12) analog zu (21) im IR-Spektrum zwei Carbonylbanden bei 1642/cm und 1620/cm.

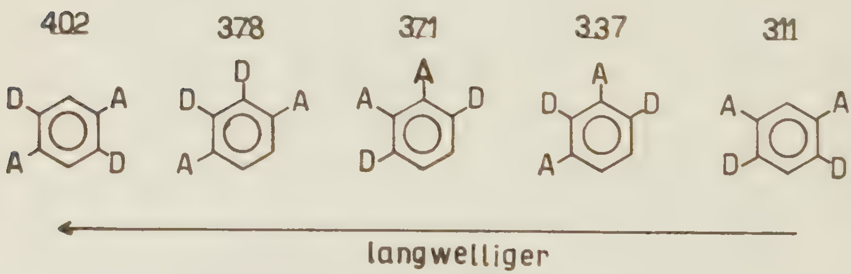
Aufgrund der spektroskopischen und theoretischen Daten ist (12) demnach als Grundchromophor von (10) anzusehen.

Zur Erweiterung der von Heilbronner und Grinter [12] durchgeführten Untersuchungen über die Lichtabsorption von Aromaten mit verschieden angeordneten Donator- und Akzeptorgruppen schien es sinnvoll, die beschriebenen Grundchromophor-Systeme nach ihrer langwelligsten Lichtabsorption zu ordnen.

Da noch nicht alle Systeme spektroskopisch untersucht sind, kann diese Einordnung zunächst nur an Hand der HMO-Daten durchgeführt werden.

In vereinfachter Schreibweise ergibt sich damit nachstehende Reihenfolge:

A = Akzeptor   D = Donator



Die so erhaltene Reihenfolge bestätigt die von Heilbronner und Grinter formulierte Gesetzmäßigkeit, wonach gerade die Systeme, die der Mesomerie-Lehre zufolge aufgrund vieler möglicher Grenzstrukturen besonders [illegible]

Entscheidende Kriterien für das Auftreten einer besonders langwelligen Lichtabsorption sind demnach:

a) ein möglichst geringer Ladungsausgleich im Grundzustand, um eine Stabilisierung des Grundzustands zu verhindern

b) ein möglichst starker Ladungsausgleich im 1. angeregten Zustand, wodurch eine erhebliche Stabilisierung dieses Zustands erfolgt

Treffen beide Bedingungen zu, so wird durch die verringerte Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen eine dementsprechend langwellige Absorption beobachtet.

Ein noch offenes Problem besteht darin, zu klären, um welche Art Übergang es sich bei der jeweils langwelligsten Absorption der einzelnen Verbindungen der Chinacridon-Abbaureihen handelt.

Folgende 4 Grundtypen könnten dabei auftreten:

1) im aromatischen System lokalisierte Übergänge
2) Donator-Übergänge
3) Akzeptor-Übergänge
4) Innermolekulare Charge-transfer-Übergänge

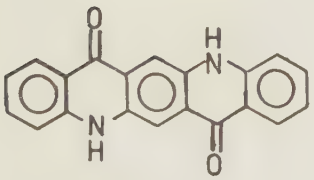
Da die vorliegenden PPP-Daten aufgrund der sicherlich noch nicht optimalen Parameter und der nur angenäher-

ten Geometrie der Verbindungen keine schlüssigen Ergebnisse erbracht haben, kann diese Frage erst durch verbesserte Rechnungen geklärt werden.

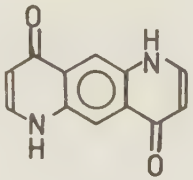
IV. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Lichtabsorptionsverhalten der Chinacridon-Farbstoffe zu untersuchen und zu prüfen, ob Analogien zu den Indigoiden bestehen.

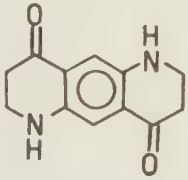
Mit der gelungenen Synthese von (20) und (21) lagen erstmals die beiden Abbaureihen des trans-Chinacridons (6) und des cis-Chinacridons (19) vollständig vor.



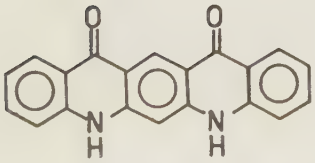
6



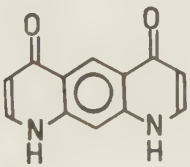
7



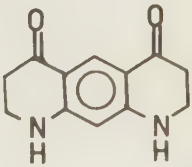
8



19



20



21

Die spektroskopischen Daten wurden mit den Ergebnissen von PPP-Rechnungen verglichen und diskutiert.

Dabei wurden folgende Erkenntnisse gewonnen:

1. Bei den Chinacridonen sind die äußeren Benzolringe für das Auftreten der langwelligen Lichtabsorption nicht erforderlich

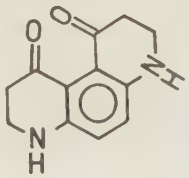
2. Bei den Chromophoren mit peripheren Doppelbindungen (7 und 20) führt der periphere "Nebenschluß" zu einer stärkeren Störung der Mesomerie des Zentralsystems als in der Indigo-Reihe. Als Folge davon absorbieren beide Verbindungen innerhalb ihrer Reihen am kurzwelligsten; sie nehmen damit eine Sonderstellung ein.

3. Bei weiterer Verkleinerung des mesomeren Systems von (8) tritt in der trans-Reihe ein deutlicher Verlust der langwelligen Absorption ein. Demnach ist diese Gruppierung als Stammchromophor des trans-Chinacridons anzusehen; sie besitzt damit noch alle für das trans-Chinacridon typischen Eigenschaften.

4. Innerhalb der cis-Reihe bleibt die weitere Verkleinerung des Chromophorsystems praktisch ohne Einfluß auf die Lichtabsorption. Eine sichere Zuordnung eines Stammchromophors ist somit bisher nicht möglich.

Zusammenfassend läßt sich danach feststellen, daß insbesondere das trans-Chinacridon als Farbstoff ein den Indigoiden analoges Verhalten aufweist.

Weiterhin wurde das spektroskopische Verhalten des bisher einzigen zur Verfügung stehenden und in dieser Arbeit neu synthetisierten angularen Chromophorsystems (12) diskutiert und an Hand von PPP-Rechnungen mit den anderen angularen und linearen Anordnungs-Isomeren ver-verglichen.



12

Es zeigte sich dabei, daß von allen möglichen Anordnungs-Isomeren die trans-Chinacridon-Verbindungen die langwelligste Lichtabsorption besitzen.

V. Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten A60, NV14 und HA100 der Firma Varian aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in τ angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als inneren Standard.

Die IR-Spektren wurden mit dem Gitterspektrometer Modell 225 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen.

Die UV/S-Spektren wurden mit dem Spektrophotometer Modell 14 der Firma Cary Instruments registriert und auf Wellenzahlen umgerechnet.

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in einer Schmelzpunktapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi. Sie sind nicht korrigiert.

4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure (35)

1,96 g (0,01 Mol) 4,6-Diamino-isophthalsäure und 0,8 g (0,02 Mol) NaOH wurden in einem Gemisch aus 10 ml Wasser und 10 g frisch destillierten und mit ca. 100 ppm Hydrochinon-monomethyläther stabilisierten Acrylnitril 20 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Danach wurde mit 200 ml Wasser verdünnt, mit Aktivkohle verrührt, filtriert und das Filtrat mit 2 n Salzsäure auf pH 5 angesäuert.

Man ließ 1 Stunde stehen, saugte ab und wusch den Filterrückstand gut mit Wasser.
Das erhaltene Produkt fiel praktisch analysenrein an und konnte ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt werden.
Ausbeute 2,75 g (92 %) F. 184-187 (Z.)

$C_{14}H_{14}N_4O_4$ (302,3)

Ber.	C	55,63	H	4,67	N 18,53
Gef.	C	55,52	H	4,78	N 18,66

IR (KBr) : NH 3320/cm, C≡N 2255/cm, C=O 1634/cm

NMR (100 MHz in d_6-DMSO): $N{\equiv}C-CH_2-$ t 7,15 (4), $-N-CH_2-$ Multipl. 6,2-6,5 (4), N-H t 1,48 (2), Arom. s 4,12 und 1,52 (1), COOH (s.br.) - 2,1

4,6-Di-(ß-Carbäthoxy-äthylamino)-isophthalsäure (38).

6,5 g (0,0215 Mol) 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure wurden in 130 ml trockenem Äthanol suspendiert. In diese Suspension wurde unter Kühlung mit Eis trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 25 °C gerührt.

Der ausgefallene Festkörper wurde abgesaugt, in Wasser suspendiert, mit verd. HCl auf pH 4,5 eingestellt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Durch Umkristallisation aus Methanol/Wasser wurden daraus weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 169-172 °C erhalten.

Die Reaktion war nicht reproduzierbar; die Ausbeute schwankte zwischen 0 und 76 %. In den meisten Fällen blieb die Reaktion jedoch völlig aus.

$C_{18}H_{24}N_2O_8$ (396,4)

Ber.	C	54,54	H	6,10	N 7,07
Gef.	C	54,44	H	6,04	N 7,00

4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (40)

9,4 g (0,031 Mol) (35) wurden unter Erwärmen in 500 ml Äthylenglykol-monomethyläther gelöst. Die Lösung wurde abgekühlt und unter Eiskühlung mit einem Überschuß ätherischer Diazomethan-Lsg. versetzt.
Anschließend wurde der Diazomethan-Überschuß vorsichtig mit Eisessig zersetzt, zur Trockene eingedampft, in 300 ml Wasser suspendiert, mit 2 n NaOH-Lösung alkalisch gemacht. Der ausgefallene Festkörper wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Aceton umkristallisiert.
Die Substanz schließt dabei teilweise Methanol ein. Zur Entfernung muß im Hochvakuum getrocknet werden. Für die weitere Umsetzung kann darauf jedoch verzichtet werden.

$C_{16}H_{18}N_4O_4$ (330,35)

Ber.	C	58,17	H	5,49	N 16,96
Gef.	C	58,00	H	5,55	N 16,98

IR: (KBr) NH 3325/cm, C≡N 2250/cm, C=O 1665/cm

NMR: (d_6-DMSO, 100 MHz) $N{\equiv}C-CH_2-$ t 7,16 (4, J=3 Hz) $N-CH_2-$ q 6,36 (4, J = 3 Hz); $-OCH_3$ s 6,24 (6); N-H t 1,71 (2, J= 3 Hz); Arom. s 4,11 (1) und 1,56 (1)

4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (41)

a) 1,43 g (0,433 mMol) 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (40) wurden in 50 ml abs. Methanol suspendiert und unter Eiskühlung mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Danach wurde noch 15 Stunden bei etwa 25 °C gerührt.
Anschließend wurde zur Trockene eingedampft, in ca. 100 ml Wasser suspendiert, mit NaOH alkalisch gemacht, der ausgefallene Festkörper abgesaugt und mit Wasser gewaschen.
Nach Umkristallisation aus Methanol/Wasser wurden in einer Ausbeute von 78 % weiße Kristalle vom Schmelzpunkt F. 110-112 °C erhalten.

b) 9,0 g (29,8 mMol) (35) wurden unter Erwärmen in 500 ml Äthylenglykol-monomethyläther gelöst.
Die Lösung wurde abgekühlt und unter Eiskühlung mit einem Überschuß ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Anschließend wurde der Diazomethan-Überschuß vorsichtig mit Eisessig zersetzt und zur Trockene eingedampft.
Der Rückstand wurde in 200 ml abs. Methanol suspendiert und wie unter a) umgesetzt.
Ausbeute (bezogen auf 35) 45 %

$C_{18}H_{24}N_2O_8$ (396,40)

Ber.	C	54,54	H	6,10	N 7,07
Gef.	C	54,71	H	6,11	N 7,15

4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (42)

0,5 g (1,26 mMol) (41) wurden in 25 ml konz. Salzsäure 16 Stunden bei 25 °C gerührt.
Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 25 ml Wasser suspendiert, mit verd. NaOH auf pH 10-11 eingestellt, die Lösung filtriert, mit Wasser auf 150 ml verdünnt und mit verd. HCl auf pH 4 angesäuert. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert.
Ausbeute: 0,453 g (98 %) F. 208 °C

$C_{16}H_{20}N_2O_8$ (368,35)

Ber.	C	52,17	H	5,47	N 7,61
Gef.	C	52,13	H	5,41	N 7,69

IR: (KBr) NH 3342/cm Ester-CO 1682/cm
Säure-CO 1700/cm

4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure (37)

a) 1,0 g (2,52 mMol) 4,6-Di-(ß-Carbäthoxy-äthylamino)-isophthalsäure (38) wurden 15 Stunden in 50 ml konz. HCl bei ca. 25 °C gerührt.

Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 50 ml Wasser suspendiert, mit verd. NaOH auf pH 10 eingestellt, filtriert, mit Wasser auf 300 ml verdünnt und mit verd. HCl auf pH 4 angesäuert.

Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt fiel analysenrein an. Ausbeute 0,84 g (98 %).

b) 0,5 g (1,26 mMol) 4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (41) wurden in 25 ml 10%iger NaOH-Lösung 1 Stunde am Rückfluß gekocht.
Danach wurde abgekühlt, filtriert, mit 275 ml Wasser versetzt und mit verd. HCl auf pH 4 angesäuert. Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde (37) in einer Ausbeute von 97 % analysenrein erhalten.

c) 0,464 g (1,26 mMol) 4,6-Di-(ß-Carboxyäthyl-amino)-isophthalsäure-dimethylester (42) wurden in 25 ml 10%iger NaOH-Lösung 1 Stunde unter Rückfluß gekocht.
Nach der unter b) beschriebenen Aufarbeitung wurde (37) in 98 %iger Ausbeute analysenrein isoliert.
F. 181 °C

$C_{14}H_{16}N_2O_8$ (340,29)

Ber.	C	49,42	H	4,74	N 8,23
Gef.	C	49,41	H	4,80	N 8,21

NMR: (100 MHz in d_6-DMSO) $CO-CH_2-$ t 7,42 (4, J=2,5 Hz)
$N-CH_2-$ Multipl. 6,4-6,7 (4); NH Multipl. 1,67 (2);
Arom. s 4,27 (1) und s 1,58 (1);
COOH (s.br.) - 1,9 (2)

IR: (KBr) C=O 1711/cm und 1637/cm

Versuch der Anhydridpyrolyse von (37)

1,42 g (4,17 mMol) (37), 1,625 g (16,6 mMol) frisch geschmolzenes und gut zerkleinertes Kaliumacetat und 12,5 ml destilliertes Acetanhydrid wurden unter Rühren im Verlauf einer Stunde auf 100 °C erhitzt. Man hielt 2 Stunden bei dieser Temperatur, heizte dann im Verlauf von 30 Minuten auf 130 °C und hielt noch 30 Minuten bei dieser Temperatur.

Danach wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, in 25 ml Wasser suspendiert und mit verd. NaOH auf pH 10 eingestellt. Die Lösung wurde daraufhin klar und es konnte kein in alkalischer Lösung unlösliches Keton isoliert werden.
Auch bei einer Erhöhung der Kaliumacetat-Konzentration und einer Verlängerung der Reaktionszeiten wurde kein entsprechendes Produkt erhalten.

Versuche zur Dieckmann-Kondensation von (41)

700 mg (1,77 mMol) (41) wurden mit 213 mg (8,9 mMol) Natriumhydrid, 40 mg abs. Methanol und 60 ml abs. Xylol 14,5 Stunden bei 110 °C unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre gerührt.
Danach wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch aus 25 ml Eisessig, 25 ml konz. HCl und 13 ml Wasser 5 Stunden unter Rückfluß gekocht.
Anschließend wurde wieder im Vakuum zur Trockene eingedampft, in 25 ml Wasser suspendiert und mit verd. NaOH auf pH 10 eingestellt. Es konnten nur geringe Mengen an Harzen gewonnen werden.

N,N'-Dibenzoyl-4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (43)

1,0 g (2,53 mMol) (41) wurde in 25 ml trockenem Pyridin mit 1,42 g (10,1 mMol) Benzoylchlorid 30 Minuten unter Rückfluß gekocht.
Danach wurde mit Eis abgekühlt, in ca. 150 ml Wasser gegeben, mit konz. HCl auf pH 1 angesäuert und 3 x mit 50 ml Chloroform extrahiert.
Der Chloroform-Extrakt wurde mit Na_2CO_3-Lösung und danach mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet.

Nach dem Absaugen des Trockenmittels wurde die Lösung über eine kurze Aluminiumoxid-Säule filtriert und im Vakuum zur Trockene eingedampft.
Der Rückstand wurde aus CCl_4 umkristallisiert.
Ausbeute 82 % F. 154 °C

$C_{32}H_{32}N_2O_{10}$ (604,62)

Ber.	C	63,57	H	5,33	N 4,63
Gef.	C	63,51	H	5,32	N 4,70

NMR: (100 MHz in $CDCl_3$) $CO-CH_2$- Multipl. 7,00-7,60 (4);
$N-CH_2$- Multipl. 5,50-6,10 (4);
CH_3 s 6,38 (6) und s 6,22 (6);
Arom. Multipl. 2,70-3,0 (12)

Versuche zur Dieckmann-Kondensation von (43)

0,98 g (1,62 mMol) (43) wurden mit 735 mg (30,6 mMol) NaH in 50 ml abs. Toluol 22 Stunden unter einer Stickstoffatmosphäre am Rückfluß erhitzt.
Danach wurden 10 ml abs. Methanol zugegeben und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in 70 ml Wasser suspendiert, Dann wurde mit verd. HCl auf pH 8 eingestellt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Chloroform/Aceton umkristallisiert. Ausbeute 9 %.
Das Produkt konnte jedoch bisher nicht analysenrein erhalten werden.

N,N'-Di-(2-Carboxyphenyl)-1,2-Diaminobenzol (65)

Ein Gemisch aus 4,0 g (0,0292 Mol) Anthranilsäure, 2,88 g (0,0208 Mol) Kaliumcarbonat, 2,0 g (8,5 mMol) 1,2-Dibrombenzol, 100 mg CuCl und 65 mg Cu-Pulver wurde in 5 ml iso-Amylalkohol 3,5 Stunden auf 150 °C erhitzt.
Anschließend wurde der iso-Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert, der Rückstand in ca. 25 ml Wasser suspendiert mit verd. NaOH alkalisch gemacht, die Lösung filtriert und mit konz. HCl auf pH 2 angesäuert. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert.
Ausbeute 2,19 g (74 %) F. 242-249 °C (Z.)

$C_{20}H_{16}N_2O_4$ (348,36)

Ber.:	C	68,96	H	4,63	N 8,04
Gef.:	C	68,78	H	4,70	N 7,96

N,N'-Diacetyl-N,N'-Di-(ß-Cyanoäthyl)-p-Phenylendiamin (45)

2,18 g (0,0102 Mol) N,N'-Di-(ß-Cyanoäthyl)-p-Phenylendiamin wurden in 50 ml abs. Pyridin gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren wurden 3,14 g (0,04 Mol) Acetylchlorid langsam zugetropft. Danach wurde noch 15 Minuten unter Rückfluß gekocht.

Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, mit 25 ml 10 %iger NaOH-Lösung 15 Minuten bei 60 °C gerührt, danach gut mit Eis gekühlt und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Nach dem Waschen mit wenig Wasser und der Umkristallisation aus Benzol verblieben 2,52 g (83 %) reines Produkt. F. 162-163 °C

$C_{16}H_{18}N_4O_2$ (298,35)

Ber.	C	64,41	H	6,08	N 18,77
Gef.	C	64,49	H	6,08	N 18,90

Versuche zur Houben-Hoesch-Synthese mit (45)

0,5 g (1,68 mMol) (45) wurden in 25 ml abs. Äther suspendiert. Die Suspension wurde mit trockenem HCl-Gas gesättigt, mit 0,9 g (6,72 mMol) wasserfreiem $AlCl_3$ versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, in 25 ml Wasser suspendiert, mit verd. NaOH auf pH 10 eingestellt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Ausgangsmaterial wurde praktisch quantitativ zurückgewonnen.

In einigen anderen Fällen wurde in Chlorbenzol bei Rückflußtemperatur oder ohne Lösungsmittel in einer $AlCl_3$-Schmelze bei 175 °C gearbeitet. Entweder wurde das Ausgangsmaterial unumgesetzt zurückgewonnen oder es trat Zersetzung ein.

Versuche zur Zyklisierung von N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyläthyl)-p-Phenylendiamin (46)

a) 50 ml Diphenyläther wurden auf etwa 230 °C vorgeheizt. Dann wurde unter einer Stickstoff-Atmosphäre 1,4 g (5 mMol) (46) in den heißen Diphenyläther eingetragen und 30 Minuten auf 255 °C erhitzt.
Anschließend wurde abgekühlt, mit 250 ml Petroläther verdünnt, das Produkt abgesaugt und mit Petroläther gewaschen.
Bei dieser Reaktionszeit wurde das Ausgangsmaterial im wesentlichen zurückgewonnen.
Steigerte man die Reaktionsdauer bis auf schließlich 18 Stunden, so wurde neben Ausgangsprodukten in zunehmendem Maße Zersetzung beobachtet.

b) 90 g Polyphosphorsäure wurden unter einem Stickstoffstrom 30 Minuten bei 100 °C gerührt. Dann wurden 3,1 g (11 mMol) (46) eingetragen und unter der N_2-Atmosphäre 3 Stunden bei 120 °C gerührt.
Anschließend wurde mit 500 ml Wasser hydrolisiert und 45 Stunden mit Chloroform extrahiert.
Nach dem Eindampfen des Chloroform-Extrakts ergab sich in etwa 5 % Ausbeute ein Gemisch, das im Dünnschicht-Chromatogramm mehr als 10 verschiedene Zonen aufwies.

N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthyl)-p-Phenylendiamin (49)

1,0 g (3,57 mMol) (46) wurden in 25 ml trockenem Pyridin gelöst. Unter Rühren wurden 1,5 g (7,85 mMol) p-Toluolsulfonylchlorid langsam in die Lösung eingetragen. Dann wurde langsam bis zum kurzen Sieden erhitzt.
Nach dem Abkühlen wurde mit 100 ml Wasser versetzt, 3 x mit 50 ml Chloroform extrahiert. Der Extrakt wurde nacheinander je 3 x mit 50 ml 2 n HCl, 2 n NaOH und Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach dem Absaugen des Trockenmittels wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und aus Aceton/Wasser umkristallisiert.
Ausbeute 88 % F. 139-140 °C

$C_{28}H_{32}N_2O_8S_2$ (588,70)

Ber.	C	57,13	H	5,48	N	4,76	S 10,89
Gef.	C	57,19	H	5,47	N	4,74	S 11,08

NMR: (100 MHz in $CDCl_3$) $CO-CH_2-$ t 7,25 (4, J=3,5 Hz) $N-CH_2-$ t 6,17 (4, J=3,5 Hz); CH_3- s 7,60 (6); $-OCH_3$ s 6,41 (6); Zentr. Arom. s 3,01 (4); Toluol-Prot. d 2,74 (4, J=9 Hz) und d 2,56 (4, J=9 Hz)

IR: (KBr) 1704, 1347, 1162

N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Carboxyäthyl)-p-Phenylendiamin (50)

7,0 g (11,9 mMol) (49) wurden mit einem Gemisch aus 58 g 10 %iger NaOH und 126 g Methanol 18 Stunden bei 30 °C gerührt.
Danach wurde mit Wasser auf 700 ml verdünnt, nicht Umgesetztes abfiltriert, mit verd. HCl auf pH 1 angesäuert, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.
Umkristallisation aus Methanol/Wasser.
Ausbeute 91 % F. 231 °C

$C_{26}H_{28}N_2O_8S_2$ (560,65)

Ber.	C	55,70	H	5,03	N	5,00	S 11,44
Gef.	C	55,81	H	4,99	N	5,06	S 11,59

IR: (KBr) 1704, 1503, 1352, 1161

Versuche zur Zyklisierung von (50)

a) 2,5 g (4,47 mMol) (50) wurden mit 50 ml Thionylchlorid 1 Stunde unter Rückfluß gekocht.
Danach wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, 70 ml abs. Chlorbenzol zum Rückstand gegeben, kurz durchgerührt, 1,1 g (9,5 mMol) [illegible] zugefügt und 20 Stunden bei 50 °C gerührt.

Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, mit 100 ml Wasser versetzt, mit verd. NaOH auf pH 10 eingestellt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.
Es wurden sehr komplexe Gemische erhalten, aus denen die gewünschte Substanz nicht isoliert werden konnte.

b) 2,5 g (4,47 mMol) (50) wurden mit 50 ml $SOCl_2$ 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Man zog das Thionylchlorid im Vakuum bis zur Trockene ab, tropfte unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung von wasserfreiem $SnCl_4$ in 25 ml trockenem Benzol zu und rührte 24 Stunden bei 25 °C.
Danach wurde in 200 ml Wasser gegossen, mit NaOH auf pH 10 eingestellt. Als daraufhin keine Ausfällung eintrat, wurde die Lösung mit verd. HCl auf pH 1 angesäuert und die nicht umgesetzte Säure (50) praktisch quantitativ zurückgewonnen.

c) 90 g Polyphosphorsäure wurden auf 100 °C erhitzt. Unter Rühren wurden 2,6 g (4,65 mMol) (50) darin eingetragen und 1,5 Stunden bei 100 °C gerührt. Danach wurde mit 500 ml Wasser versetzt, gut durchgerührt, und die erhaltene Lösung 20 Stunden mit Chloroform perforiert.
Neben nicht umgesetzten Ausgangsmaterial konnten geringe Mengen Zersetzungsprodukte erhalten werden. Nahm man die Reaktion bei 150 °C vor, so wurden im wesentlichen Zersetzungsprodukte erhalten.

d) 2,1 g (3,75 mMol) (50) wurden in 25 ml frisch destilliertem Phophoroxytrichlorid 2 Stunden bei 100 °C gerührt.
Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, mit 35 ml Wasser versetzt, mit verd. NaOH auf pH 10 eingestellt, gut durchgerührt, abgesaugt, mit verd. NaOH und dann mit Wasser gewaschen.
Das so gewonnene komplexe Gemisch konnte nicht getrennt werden.

1,9-Diacetyl-4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydropyrido[3,2-g]chinolin (54)

1,0 g (3,57 mMol) (53) wurden mit 3,48 g (22,1 mMol) $KMnO_4$ und 5,97 g (24,3 mMol) $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in einem Gemisch aus 65 ml Wasser und 65 ml t-Butanol 15 Stunden bei 60 °C gerührt.
Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand im Mörser gut pulverisiert und im Sohxlet-Extraktor mit Äthanol extrahiert.
Der Extrakt wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, und der Rückstand aus Äthanol/Essigester umkristallisiert. Ausbeute 0,54 g (58 %) F. 266-269 °C

Ber. C 63,99 H 5,37 N 9,33
Gef. C 63,89 H 5,42 N 9,31

NMR: (100 MHz in d_6-DMSO)
$COCH_3$ s 7,64 (6); $CO-CH_2-$ t 7,22 (4, J=6 Hz);
$N-CH_2-$ t 5,84 (4, J=6 Hz);
Arom. s 2,02 (1) und s 1,69 (1)

IR: (KBr) CO 1692/cm und1668/cm

4,6-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[3,2-g]-chinolin (21)

340 mg (1,13 mMol) (54) wurden mit einem Gemisch aus 15 ml Eisessig, 15 ml konz. HCl und 10 ml Wasser 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand in 50 ml Wasser suspendiert, mit verd. NaOH auf pH 11 eingestellt, gut durchgerührt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Soxhlet-Extraktor mit Methanol extrahiert. Der Methanol-Extrakt wurde eingedampft und der Rückstand fraktioniert aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute 92 % F. >320 °C

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216,24)

Ber. C 66,65 H 5,59 N 12,95
Gef. C 66,71 H 5,63 N 13,04

NMR: (100 MHz in d_6-DMSO)
$CO-CH_2-$ t 7,54 (4, J = 7 Hz);
$N-CH_2-$ t 6,60 (4, J = 7 Hz);
NH s 2,89 (2)
Arom. s 4,13 (1) und s 1,96 (1)

MS: 216 M^+, 201, 188, 173, 161, 145

IR: NH 3315/cm, CO 1654/cm und 1636/cm

1,4,6,9-Tetrahydro-4,6-Dioxo-Pyrido[3,2-g]chinolin (20)

190 mg (0,95 mMol) (21), 500 mg (0,43 mMol) Maleinsäure, 1,0 g (7,25 mMol) Kaliumcarbonat, 100 mg Palladium-Mohr und 100 mg Pd/Aktivkohle wurden in 25 ml Wasser 18 Stunden unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde filtriert, das Filtrat auf 50 ml mit Wasser verdünnt, mit konz. HCl auf pH 6 angesäuert, das ausgefallene Produkt abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen.
Zur Reinigung wurde in 50 ml heißer 5 %iger NaOH-Lösung aufgelöst, mit A-Kohle versetzt, durchgerührt,

filtriert, das heiße Filtrat mit konz. HCl auf pH 6 eingestellt und langsam abkühlen lassen.
Das Ausgefallene wurde dann abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 100°C im Vakuum wurden 172 mg (92 %) reinen Produkts erhalten. F. 320 °C

$C_{12}H_8N_2O_2$ (212,21)

Ber.	C	67,92	H	3,80	N 13,20
Gef.	C	67,83	H	3,84	N 13,14

IR: 3375, 3267, 1657, 1610

4,9-Dioxo-1,2,3,4,6,7,8,9-Oktahydro-Pyrido[2,3-g]-chinolin (8)

1,0 g (3,67 mMol) (55) wurden mit 3,48 g (22,1 mMol) $KMnO_4$ und 5,97 g (24,3 mMol) $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in einem Gemisch aus 65 ml Wasser und 65 ml t-Butanol 16 Stunden bei 60 °C gerührt.
Anschließend wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, im Mörser gut pulverisiert und im Soxhlet-Extraktor mit Äthanol extrahiert.
Der Äthanol-Extrakt wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit einem Gemisch aus 50 ml Eisessig, 50 ml konz. HCl und 25 ml Wasser 30 Minuten unter Rückfluß gekocht.

Anschließend wurde im Vakuum wieder zur Trockene abgedampft, in etwa 100 ml Wasser suspendiert, mit verd. NaOH auf pH 10 eingestellt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und im Soxhlet-Extraktor mit Methanol extrahiert.
Das Methanol wurde am Rotationsverdampfer weitgehend abgezogen und der Rückstand fraktioniert aus Methanol umkristallisiert.
Ausbeute 42 % F. 280 °C

Die Substanz war in allen Eigenschaften mit einer nach A.F.Bekhli und F.S.Mikhailitsin [22] dargestellten Probe identisch.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216,24)

Ber.	C	66,65	H	5,59	N	12,95
Gef.	C	66,54	H	5,53	N	13,04

1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-1,7-Phenanthrolin (30)

1,0 g (5,56 mMol) 1,7-Phenanthrolin wurden in 60 ml siedendem n-Amylalkohol zu 3,5 g (0,152 Mol) Natrium gegeben. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Danach wurde mit 150 ml Äther verdünnt, 1 x mit Wasser gewaschen und das Waschwasser verworfen.

Dann wurde die organische Phase 3 x mit je 75 ml 2 n HCl und Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden mit 20 %iger NaOH-Lösung auf pH 10 eingestellt und 3 x mit 150 ml Äther extrahiert.
Der Ätherextrakt wurde mit $MgSO_4$ getrocknet, zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Ligroin unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.
Ausbeute 76 % F. 84-87 °C

$C_{12}H_{16}N_2$ (188,27)

Ber.	C	76,56	H	8,57	N 14,88
Gef.	C	76,53	H	8,59	N 14,97

NMR: (100 MHz, $CDCl_3$)

$N-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-$	Multipl.	8,0-8,2	(4)
$N-CH_2-CH_2-\underline{CH_2}-$	t	7,96	(2, J = 6 Hz)
	t	7,42	(2, J = 6 Hz)
$N-\underline{CH_2}-$	t	7,03	(2, J = 5 Hz)
	t	6,85	(2, J = 5 Hz)
Arom.	d	4,24	(1, J = 8 Hz)
	d	3,46	(1, J = 8 Hz)

IR: (KBr) 3400, 3335, 3275, 1605, 1484/cm

4,7-Diacetyl-1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (58)

1,24 g (4,56 mMol) (57) wurden mit 4,32 g (27,3 mMol) $KMnO_4$ und 7,4 g (30,1 mMol) $MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in einem Gemisch aus 80 ml Wasser und 80 ml t-Butanol 15 Stunden bei 60 °C gerührt.
Danach wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft, der Rückstand im Mörser gut pulverisiert und im Soxhlet-Extraktor mit Äthanol extrahiert.
Der Äthanol-Extrakt wurde am Rotationsverdampfer weitgehend eingeengt und das Produkt wurde aus Äthanol-Essigester umkristallisiert.
Ausbeute 56 %

$C_{16}H_{16}N_2O_4$ (300,32)

Ber.	C	63,99	H	5,37	N	9,33
Gef.	C	64,03	H	5,41	N	9,37

NMR: (60 MHz in d_6-DMSO)

$CO-CH_3$	s	7,73	(6);	Arom.	s	2,20	(2)
$CO-CH_2-$	t	7,11	(4,	J = 6,5 Hz)			
$N-CH_2-$	t	5,95	(4,	J = 6,5 Hz)			

IR: (KBr) CO 1690, 1682 und 1663/cm

1,10-Dioxo-1,2,3,4,7,8,9,10-Oktahydro-4,7-Phenanthrolin (12)

400 mg (1,33 mMol) (58) wurden mit einem Gemisch aus 10 ml Eisessig, 10 ml konz. HCl und 5 ml Wasser 45 Minuten unter Rückfluß gekocht.
Danach wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in ca. 100 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wurde mit verd. NaOH-Lösung auf pH 9-10 eingestellt und 20 Stunden mit Chloroform perforiert.
Der Extrakt wurde über $MgSO_4$ getrocknet, im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute 92 % d. Theorie.
F. 235-243 (Z.)

$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216,24)

MS: M^+ 216, 188, 173, 160, 145, 132

NMR: (100 MHz in d_6-DMSO)

CO-CH_2-	t	7,58	(4,	J = 7 Hz)
N-CH_2-	t	6,65	(4,	J = 7 Hz)
NH	s	3,62	(2);	
Arom.	s	3,19	(2)	

IR: (KBr) 3322/cm (NH), CO 1642 und 1629/cm

VI. Spektrenanhang

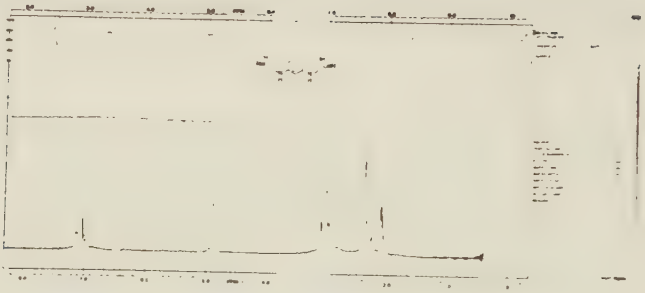


Abb. 25: NMR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure (25)

Abb. 26: IR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure (25)

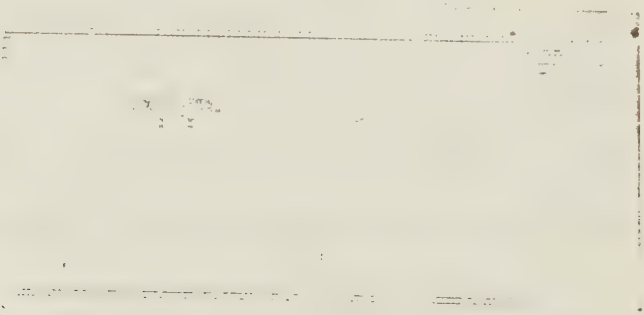


Abb. 27: NMR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (42)

Abb. 28: NMR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure (37)

Abb. 29: NMR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Carboäthoxy-äthylamino)-isophthalsäure (38)

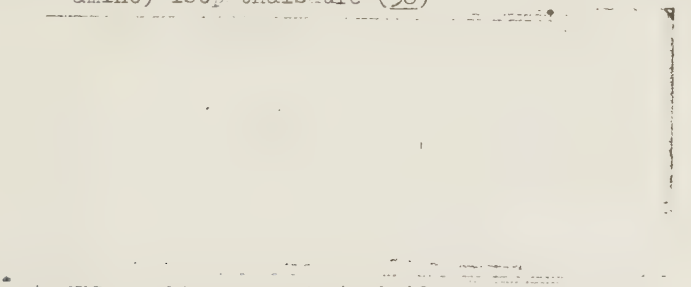


Abb. 30: NMR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Cyanoäthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (40)

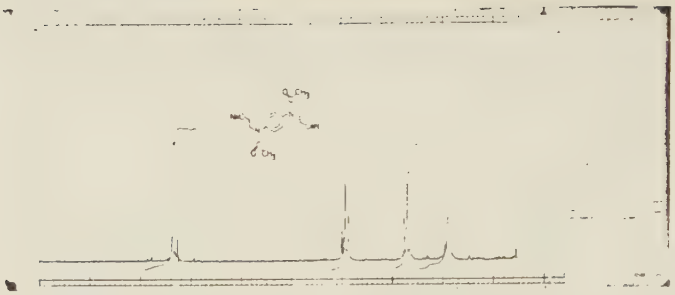


Abb. 31: NMR-Spektrum von N,N'-Diacetyl-N,N'-Di-(ß-Cyanoäthyl)-p-Phenylendiamin (45)

Abb. 32: IR-Spektrum von N,N'-Diacetyl-N,N'-Di-(ß-Cyanoäthyl)-p-Phenylendiamin (45)

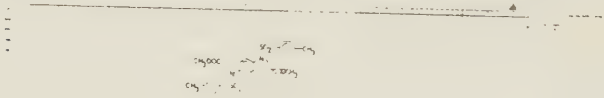


Abb. 33: NMR-Spektrum von N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyläthyl)-p-Phenylendiamin (49)

Abb. 34: IR-Spektrum von N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Methoxycarbonyläthyl)-p-Phenylendiamin (49)

Abb. 35: IR-Spektrum von N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Carboxyäthyl)-p-Phenylendiamin (50)

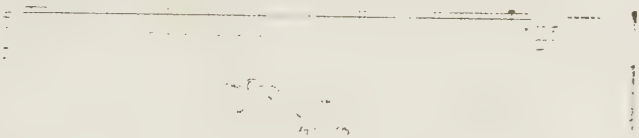


Abb. 36: NMR-Spektrum von N,N'-Di-p-Toluolsulfonyl-N,N'-Di-(ß-Carboxyäthyl)-p-Phenylendiamin (50)

Abb. 37: IR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Carboxyäthylamino)-isophthalsäure (37)

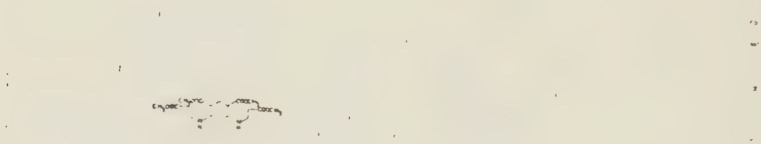


Abb. 38: IR-Spektrum von 4,6-Di-(ß-Methoxycarbonyl-äthylamino)-isophthalsäure-dimethylester (41)

[illegible] 1,9-[illegible]-4,[illegible]-1,[illegible]-
[illegible][[illegible],[illegible]-[illegible]]chinolin ([illegible])

Abb. 40: 4,6-Dioxo-1,4,6,9-tetrahydro-pyrido[2,3-b]chinolin (20)

Abb. 41: 4,6-Dioxo-1,2,3,4,5,6,7,9-Oktahydro-pyrido[2,3-b]chinolin (21)

Literaturverzeichnis

1) W.Lüttke, M.Klessinger; Chem.Ber. 97, 2342 (1964)

2) M.Klessinger, W.Lüttke; Tetrahedron (London) 19,Suppl. 2, 315 (1963)

3) M.Klessinger; Tetrahedron (London) 22, 3355 (1966)

4) E.Wille, W.Lüttke; Angew.Chem. 83, 853 (1971)

5) L.Fitjer, W.Lüttke; Chem.Ber. 105, 919 (1972)

6) H.Hermann, W.Lüttke; Chem.Ber. 101, 1708 (1968)

7) G.Kunz; Diplomarbeit Göttingen 1965

8) L.Fitjer, W.Lüttke; Chem.Ber. 105, 937 (1972)

9) H.Hermann, W.Lüttke; Chem.Ber. 104, 492 (1971)

10) M.Neuenschwander et al.; Helv.Chim.Acta 56, 944 (1973)

11) K.P.Engelhardt; Diplomarbeit Göttingen 1972

12) R.Grinter, E.Heilbronner; Helv.Chim.Acta 40, 2496 (1952)

13) P.J.Stevenson; J.Mol.Spektr. 15, 220 (1965)

14) P.J.Stevenson; J.Chem.Educ. 41, [illegible] (1964)

15) Zd.H.Skraup, G.Vortmann; Monatsh. Chem. 3,572 (1882)

16) Zd.H.Skraup, G.Vortmann; Monatsh. Chem. 4, 570 (1883)

17) F.Mayer et al.; Chem.Ber. 60 B, 858 (1927)

18) W.O.Sykes; J.Chem.Soc. 1960, 4583

19) R.Ruggli, A.Staub; Helv.Chim.Acta 19, 439 (1936)

20) R.Ruggli, H.Frey; Helv.Chim.Acta 22, 1035 (1939)

21) Z.J.Allan, V.Ettel; Chem.Listy 46, 249 (1952)

22) A.F.Bekhli, F.S.Mikhailitsin; Khim.Geterotsikl. Soedin. 1970, 11, 1537

23) A.F.Bekhli et al.; Pharm.Chem.J. 6(1972) 3, 154

24) A.F.Bekhli; Khim.Geterotsikl.Soedin. 6(1970) 1, 65

25) A.F.Bekhli et al.; Khim.Geterotsikl.Soedin. 6 (1970) 3, 394

26) G.R.Proctor et al.; J.Chem.Soc., Perkin.Trans. I 1972, 14, 1803

27) R.J.Bates et al.; J.Chem.Soc. 1956, 368

28) R.B.Zhurin et al.; Khim.Geterotsikl.Soedin. 1969, (5), 642

29) J.R.Merchant, D.S.Chothia; Indian J.Chem. 12,(1972)4,351

30) J.R.Merchant, D.S.Chothia; ibid. 10(1972)2,243

31) R.L.Augustine, W.G.Pierson; J.Org.Chem. 34,4,1070 (1969)

32) J.A.Hirsch, G.Schwartzkopf; J.Org.Chem. 39,14,2044 (1974)

33) R.C.Elderfield, A.Maggiolo; J.Amer.Chem.Soc. 71, 1906 (1949)

35) C.R.Smith; J.Amer.Chem.Soc. 52, 1693 (1930)

36) F.Ullmann, R.Haag; Chem.Ber. 39, 1693 (1905)

37) G.M.Badger, R.Pettit; J.Chem.Soc. 1952, 1874

38) N.D.Heindel et al.; J.Heterocycl. Chem. 1969, 6 (1), 77

39) J.Egri et al.; Acta Chim.Acad.Sci.Hung.73(1972)4,469

40) J.Ohnmacht et al.; J.Med.Chem. 14(1971) 1, 17

41) W.S.Johnson, W.Deacetis; J.Amer.Chem.Soc.
75, 2766 (1953)

42) B.D.Astill, V.Boekelheide; J.Org.Chem. 23, 316 (1958)

43) J.T.Braunholtz, F.G.Mann; J.Chem.Soc. 1952, 3046

44) G.Leandri, C.Angelini;
Boll.sci.Facolta chim.ind.Bologna 9, 32 (1951)

45) H.Koyama, H.-J.Scheel, F.Laves;
Naturwissenschaften 53, 700 (1966)

46) M.Ohmasa, P.Süsse; Privatmitteilung

47) H.v.Eller; Bull.Soc.chim.France 106, 1429,1433,1438
1444 (1955)

48) E.A.Gribowa, G.S.Schdanow, G.A.Golder;
Kristallografiya 1, 53 (1956)

49) H.Hermann, W.Lüttke; Chem.Ber. 101, 1715 (1968)

50) S.J.Hell et al.; J.Chem.Soc. 1958, 1217

51) M.C.Ford, D.Macky; J.Chem.Soc. 1956, 4985

52) H.Bauer; Liebigs Ann. Chem. 736, 1 (1970)

54) R.Pariser, R.G.Parr; J.Chem.Phys.
21, 466, 767 (1953)

55) J.A.Pople; Trans. Faraday Soc. 42, 1375 (1953)

56) H.H.Jaffé, M.Orchin; Theory and Applications of
Ultraviolet Spectroscopy (New York 1962)

Lebenslauf

Am 20.1.1947 wurde ich als Sohn des Elektromonteurs Karl Engelhardt und seiner Ehefrau Helene, geb. Teichgräber, in Göttingen geboren.
Ostern 1953 wurde ich in die Volksschule meines Heimatortes Meensen Krs. Münden eingeschult. Von Ostern 1957 an besuchte ich das Gymnasium für Jungen in Hann.Münden, wo ich im Februar 1966 die Reifeprüfung ablegte.

Nach Ableistung eines zweijährigen Wehrdienstes begann ich im Sommersemester 1968 an der Georg-August-Universität zu Göttingen mit dem Studium der Chemie. Nachdem ich im Februar 1971 die Diplom-Vorprüfung abgelegt hatte, arbeitete ich ab März 1971 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Lüttke an meiner Diplomarbeit mit dem Thema "Synthesen und spektroskopische Untersuchungen von Chinacridon-Farbstoffen". Im Juli 1972 bestand ich die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker.

Die vorliegende Arbeit wurde im Oktober 1972 begonnen und im November 1975 experimentell abgeschlossen. Seit dem 1.12.1975 bin ich als Studienreferendar für das höhere Lehramt am Staatlichen Studienseminar Emden beschäftigt.

Für wissenschaftlichen Unterricht danke ich meinen akademischen Lehrern, den Herren Professoren Dr. W.Lüttke, Dr.H.Brockmann, Dr.U.Schöllkopf, Dr.G. Spiteller, Dr.P.Boldt, Dr.H.Schäfer, Dr.A. de Meijere, Dr.O.Glemser, Dr.E.Schwarzmann, Dr.M.Ziegler, Dr.H.W.Roesky, Dr.A.Müller, Dr.H.G.Wagner, Dr.H. Richtering, Dr.J.Troe, Dr.J.Nölting, Dr.W.Kutzelnigg, Dr.R.Hilsch, Dr.A.Flammersfeld.

Für die Aufnahme der Massenspektren danke ich Herrn Prof. Dr.G.Spiteller, Herrn Dr.G.Remberg und Herrn Kohl.

Mein Dank gilt ferner Herrn M.Beller für die Ausführung der Elementaranalysen, Frl. Drewke , Frl. Oberländer und Herrn Leonhardt für die Messung der Kernresonanzspektren.

Herrn Dr.B.Knieriem danke ich für die Ausführung der PPP-Rechnungen.

Mein besonderer Dank gilt Frl. Pfeil und Frl. Strüber für die Synthese einiger Ausgangssubstanzen und Frl. Müller für die Aufnahme der IR- und UV/S-Spektren.